ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Karlsruhe, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Kopenhagen, HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDÉ-Columbus, LANGE-Erlangen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Pittsburgh, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

BAND 172

MIT 139 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1935 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 172.

Heft 1.

Ausgegeben im Januar 1935. Seite

A. Smits und *D. Cannegieter*, Direkte Methode zur Bestimmung der Kondensationswärme. II. Versuche mit intensiv getrockneten Flüssigkeiten. (Mit 10 Figuren im Text) 1

Konstanty Hrynakowski und *Franciszek Adamanis*, Kristallisationsvorgang in einem Dreistoffsystem, das ein Peritektikum und ein Eutektikum aufweist. System: Antipyrin—Harnstoff—Urethan. (Mit 15 Figuren im Text) . . 33

H. R. Kruyt und *H. A. Cysouw*, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. V. Einige ergänzende Untersuchungen über Peptisation durch isomorphe Ionen 49

H. R. Kruyt und *H. A. Cysouw*, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. VI. Peptisation durch andere Ionen als die eigenen . 56

Rolf Mumbrauer, Untersuchungen über Hydratentwässerungen nach der Emaniermethode. (Mit 8 Figuren im Text) 64

Heft 2.

Ausgegeben im Februar 1935.

A. Lendle, Adsorption von Sauerstoff an Kohle. Calorimetrie und Kinetik der langsamen Adsorption. (Mit 6 Figuren im Text) 77

J. Heyes, Zur quantitativen Spektralanalyse von Gasgemischen. (Mit 1 Figur im Text) 95

Ewald Plake, Ein verbessertes Differentialebullioskop. (Mit 1 Figur im Text) . 105

Ewald Plake, Siedepunktserhöhungen von wässerigen Lösungen starker Elektrolyte 113

Hans Tollert, Über eine Mischungsregel für die Viscosität wässeriger Lösungen starker Elektrolyte sowie die empirische Ermittelung der spezifischen Ionenviscositäten und der Verminderung der Hydrolyse durch ein Neutralsalz.) (Mit 1 Figur im Text) 129

Hans Schubert und *Kurt Cruse*, Beiträge zur Methodik der quantitativen Spektralanalyse der Elemente. Untersuchungen an $Sn + Pb$. (Mit 2 Figuren im Text) 143

Bücherschau:

STUART, H. A., Molekülstruktur 156

Heft 3.

Ausgegeben im Februar 1935.

T. Erdey-Grúz, Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle. I. Wachstum von Silberkristallen aus wässerigen Lösungen. (Mit 34 Figuren im Text) 157

S. Rothschild, Über die Verfärbung von Calciumsulfidphosphoren durch Licht. (Mit 5 Figuren im Text) 188

Edmund Schjånberg, Die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten einiger chlorsubstituierter Fettsäuren und Ester. Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution, Verbrennungswärme und Molekularrefraktion 197

a 2 H

Seite

G. Schwarzenbach, Zum Begriff des Normalaciditätspotentials 234

Egon Wiberg, Zum Begriff des Normalaciditätspotentials. (Notiz zu vorstehender Bemerkung von G. SCHWARZENBACH) 237

R. O. Herzog, Zur Kenntnis der Diffusion von Kolloiden 239

Eingegangene Bücher 242

Heft 4.

Ausgegeben im März 1935.

A. Thiel und *D. Greig*, Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 25. Mitteilung. Studien über den Alkoholfehler der Indikatoren. (Mit 10 Figuren im Text) 245

S. Kilpi, Der Äquivalenzpunkt in der Säure—Basen-Titration und die Elektrolytwirkung 277

A. Polessitsky, Die Verteilung geringer Substanzmengen zwischen flüssiger und fester kristallinischer Phase. II. Die Verteilung des Bariumnitrats zwischen der gesättigten wässerigen Lösung und den Kristallen von Strontiumnitrat. (Mit 2 Figuren im Text) 300

W. A. Plotnikow, *J. A. Fialkow* und *W. P. Tschalij*, Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von *LiJ*, *NaJ* und *RbJ* in flüssigem Jod. (Mit 2 Figuren im Text) 304

A. Sieverts und *G. Zapf*, Eisen und Stickstoff 314

Bücherschau.

EPHRAIM, F., Anorganische Chemie 316

LAUBENHEIMER, A., Rohstoffbetriebe der keramischen Industrie 316

ROSENDAHL, F., Steinkohlenteer 317

BERNHAUER, K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik 317

Dipole Moments. A general discussion held by the Faraday Society 318

HAAS, A., Kleiner Grundriss der theoretischen Physik 318

SCHMIDT, J., Das Kohlenoxyd, seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie . . 319

Heft 5.

Ausgegeben im März 1935.

Gero Lindau und *Richard Rhodius*, Die physikalisch-chemische Analyse adsorbierter Eiweissmoleküle in der Grenzfläche fest—flüssig. (Mit 4 Figuren im Text) 321

Erich Müller und *Wilhelm Stein*, Der Kathodenfilm bei der Elektrolyse CrO_4-haltiger Lösungen. (Mit 1 Figur im Text) 348

E. Abel und *K. Hilferding*, Das Reaktionsspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodat und Jodion. II. Die (Dunkel)-Kinetik der Jod-Oxalsäurereaktion. (Mit 3 Figuren im Text) 353

O. Reitz und *K. F. Bonhoeffer*, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen 369

P. Damsgaard-Sørensen und *A. Unmack*, Bestimmung der Dissoziationskonstante eines im Wasser schwerlöslichen Amins (Tri-*n*-butylamin) 389

Bücherschau.

Chemisch-technische Entwicklung auf dem Gebiete der Kohlenwasserstofföle 1928 bis 1932 . . . 398

FUSS, V., Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen 399

HAAS, A., Materiewellen und Quantenmechanik 400

Heft 6.

Ausgegeben im März 1935. Seite

Camill Stüber, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen. System I. (Glas—Gas bzw. Dampf.) 2. Die elektrolytische Einführung von Wasserstoff, Stickstoff und Kalium in ein Glasdiaphragma und die elektrolytische Überführung von Natrium durch ein Glasdiaphragma. (Mit 7 Figuren im Text) 401

M. Volmer und *H. Wick*, Untersuchungen an Wasserstoffelektroden. (Mit 18 Figuren im Text) 429

F. T. Chang und *H. Wick*, Untersuchung über die Halogenüberspannung. (Mit 7 Figuren im Text) 448

K. Weber, Über die Desaktivierung der chemisch aktivierten Oxalsäure. (Mit 2 Figuren im Text) 459

A. Smits, Die verzögerte Ionenentladung als Ursache der Wasserstoffüberspannung und im allgemeinen der kathodischen Polarisation 470

Autorenregister von Band 172 473

Inhalt.

Seite

A. Smits und *D. Cennegieter*, Direkte Methode zur Bestimmung der Kondensationswärme. II. Versuche mit intensiv getrockneten Flüssigkeiten. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 34) 1

Konstanty Hrynakowski und *Franciszek Adamowic*, Kristallisationsvorgang in einem Dreistoffsystem, das ein Peritektikum und ein Eutektikum aufweist. System: Antipyrin — Harnstoff — Urethan. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 11. 34) 33

H. R. Kruyt und *H. A. Oyserman*, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. V. Einige ergänzende Untersuchungen über Peptisation durch isomorphe Ionen. (Eingegangen am 8. 12. 34) 49

H. R. Kruyt und *H. A. Oyserman*, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. VI. Peptisation durch andere Ionen als die eigenen. (Eingegangen am 8. 12. 34) 56

Rolf Mumbrauer, Untersuchungen über Hydratentwässerungen nach der Emanationsmethode. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 12. 34) . . . 64

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Edmund Schjanberg, Die Verbrennungen und die Refraktionsdaten einiger chlorsubstituierter Fettsäuren und Ester. Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution, Verbrennungswärme und Molekularrefraktion. (Eingegangen am 19. 1. 35.)

S. Kilpi, Der Äquivalenzpunkt in der Säure—Basen-Titration und die Elektrolytwirkung. (Eingegangen am 19. 1. 35.)

Hans Schubert, Beiträge zur Methodik der quantitativen Spektralanalyse der Elemente. Untersuchungen an *Sn* + *Pb*. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 1. 35.)

S. Rothschild, Über die Verfärbung von Calciumsulfidphosphoren durch Licht. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 1. 35.)

A. Thiel und *D. Greig*, Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 26. Mitteilung. Studien über den Alkoholfehler der Indikatoren. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 1. 35.)

Direkte Methode zur Bestimmung der Kondensationswärme.

II. Versuche mit intensiv getrockneten Flüssigkeiten[1]).

Von

A. Smits und D. Cannegieter.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 9. 34.)

1. Die Kondensationswärme des Benzols, das einer langandauernden Trocknung mit P_2O_5 unterworfen ist, nimmt anfangs beträchtlich ab, erreicht aber ein Minimum, um danach wieder zu dem normalen Wert zurückzukehren.

2. Dieses Resultat konnte nur erreicht werden, nachdem alle Teile der ganzen Apparatur in einem reinen trocknen Sauerstoffstrom in richtiger Weise hoch ausgeglüht waren (in Sauerstoff sublimiertes P_2O_5 wirkt viel schneller trocknend als das P_2O_5, das nach Sublimierung in Sauerstoff nochmals im Vakuum sublimiert ist).

3. Die Erniedrigung der Kondensationswärme des intensiv getrockneten Benzols nimmt mit zunehmender Verdampfungs- (Kondensations-)geschwindigkeit zu.

4. Bei Äthylbromid wurde bei zunehmendem Trocknungsgrad eine geringe, doch deutliche Erhöhung der Kondensationswärme gefunden.

5. Bei Brom sind die Abweichungen zu klein und zu unregelmässig, um daraus Schlüsse ziehen zu können.

6. Die obengenannten Abweichungen der Kondensationswärme weisen darauf hin, dass der sogenannte einfache Stoff komplex ist, und dass die inneren Umsetzungen zwischen den verschiedenen Molekülarten (Pseudokomponenten) durch intensive Trocknung gehemmt werden.

7. Es tritt bei Verdampfung der intensiv getrockneten Flüssigkeit eine Störung des inneren Gleichgewichtes ein und es entsteht ein stationärer Zustand, wobei eine Zunahme obengenannter Störung gerade durch die inneren Umsetzungen kompensiert wird.

8. Die Störung des inneren Gleichgewichts (bei Benzol begleitet von einer Abnahme der Kondensationswärme) nimmt mit der Verdampfungsgeschwindigkeit zu.

9. Der eben gebildete Benzoldampf setzt sich auf seinem Wege durch den Apparat nach dem Kondensationsgefäss im Calorimeter in der Richtung des inneren Gleichgewichtes nach der Gleichung einer monomolekularen Reaktion um.

10. Die durch intensive Trocknung verursachten Abweichungen können bei verschiedenen Stoffen in verschiedener Richtung liegen. Selbst bei demselben Stoff können bei verschiedenem Trocknungsgrad und verschiedener Dampfstromgeschwindigkeit Abweichungen in verschiedener Richtung auftreten.

11. Die Wand eines stark getrockneten gläsernen Apparates wird nach einem bestimmten Zeitverlauf wieder feucht, was sich deutlich in einer Zunahme des

[1]) Siehe die I. Abhandlung: Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 391.

Wertes der Reaktionskonstante der inneren Umsetzungen in der Dampfphase kund tut.

12. Bei Benzol ist die Pseudokomponente Y wahrscheinlich ein Polymeres der Pseudokomponente X.

Die Apparate, welche zur Bestimmung der Kondensationswärme intensiv getrockneter Flüssigkeiten benutzt wurden, waren etwas komplizierter als die, welche wir für die nicht intensiv getrockneten Flüssigkeiten konstruiert hatten. Die Konstruktion, die wir schliesslich vorzogen, ist in Fig. 1 angegeben und ohne weiteres verständlich. Der Apparat wurde sukzessiv mit einem Gemisch einer konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat und Salpetersäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült, mit Wasserdampf durchgeblasen, in einem Sauerstoffstrom getrocknet, darauf in einem trockenen Sauerstoff-

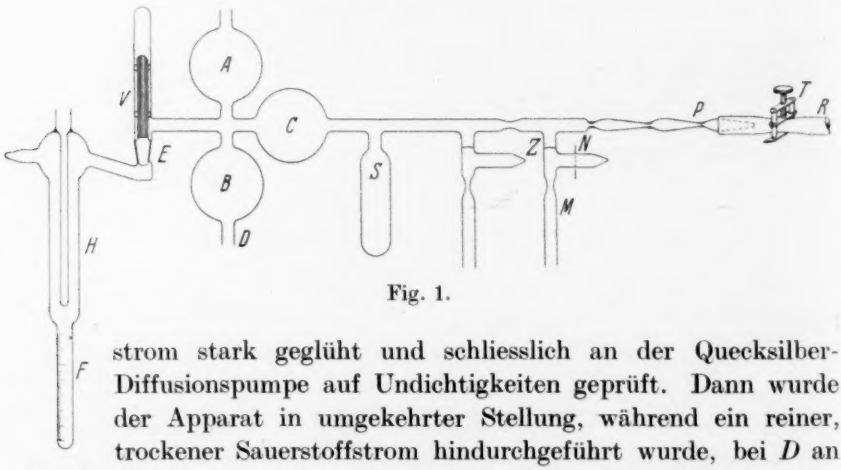


Fig. 1.

strom stark geglüht und schliesslich an der Quecksilber-Diffusionspumpe auf Undichtigkeiten geprüft. Dann wurde der Apparat in umgekehrter Stellung, während ein reiner, trockener Sauerstoffstrom hindurchgeführt wurde, bei D an das Destillationsrohr, das sich im elektrischen Ofen befand, angeschmolzen, welches mit P_2O_5 von Hopkins & Williams beschickt wurde. Der Ofen wurde zunächst noch nicht erhitzt.

Zuerst wurde jedes Gefäss und jedes Rohr des Apparates in einem starken Strom von reinem, trockenem Sauerstoff mittels eines grossen TECLU-Brenners möglichst stark ausgeglüht. Dieses Glühen geschah auf die schon früher angegebene Weise[1]).

An jedes Gefäss war ein enges Rohr angeschmolzen, um während des Glühens den Sauerstoffstrom hindurchführen zu können. Dieses

[1]) Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 337; Trans. Amer. Chem. Soc. **1924**, 1068.

geschah, weil sich das als unbedingt notwendig ergab, schliesslich auch mit dem kalibrierten Rohr F, das natürlich dabei deformiert wurde und nach Beendigung der Versuche aufs neue geeicht werden musste.

Wie schon früher bemerkt, ist das richtige Ausglühen der Apparate beim Studium des Einflusses intensiver Trocknung das Allerwichtigste. Es muss dafür Sorge getragen werden, dass der Sauerstoffstrom stets durch den glühenden Teil des Apparates hindurchgeführt wird und durch das angeschmolzene Röhrchen entweicht. Damit aber feuchte Luft niemals von aussen hineindiffundieren kann, wurde das Ende dieses Röhrchen mittels eines kurzen Gummischlauches mit einem U-Röhrchen mit P_2O_5 verbunden, das auf einer Waschflasche mit Schwefelsäure angeschlossen war, um die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes kontrollieren zu können.

Mit dem Gummischlauch, rechts am Ende des Apparates, war ebenfalls eine solche Kombination von U-Röhrchen mit P_2O_5 und Waschflasche mit Schwefelsäure verbunden, aber das Schwefelsäureniveau war hier höher als in der Waschflasche, die mit dem hochgeglühten Teil verbunden war, so dass der Sauerstoffstrom durch die letzte Waschflasche entwich.

Wenn aber dieser Teil genügend geglüht war, wurde das angeschmolzene Röhrchen wieder abgeschmolzen und der Sauerstoffstrom entwich dann durch die mit R verbundene Waschflasche. Durch Schliessen und Öffnen dieser Waschflasche, konnte der Druck im Apparat erhöht oder gleich dem Atmosphärendruck gemacht werden, wovon Gebrauch gemacht wurde, um an die ausgeglühten Röhren einen runden Boden zu blasen.

Es muss hierbei noch bemerkt werden, dass der Schliff des Rohres E und auch der Konus des Ventils V wegen möglicher Deformationen natürlich nicht so stark geglüht werden konnten als man wünschte. Durch ein sehr langes Glühen wurde deshalb dieser Mangel möglichst zu kompensieren versucht.

Auch muss hier noch erwähnt werden, dass, um einen Teil des P_2O_5 zur Trocknung der Flüssigkeit und den anderen Teil zur Trocknung des Glaswandes benutzen zu können, ausser den zwei Kugeln A und B noch eine dritte Kugel C eingeschaltet war.

Wenn alle Teile des Apparates hoch ausgeglüht waren, so wurde auf die schon früher angegebene Weise[1]) mit der Destillation des P_2O_5

[1]) Loc. cit.

in einem Strom von sorgfältigst gereinigtem und stark getrocknetem Sauerstoff begonnen. Die Ofentemperatur wurde auf 270° gehalten, während die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes 180 Blasen pro Minute betrug. Das destillierte P_2O_5 wurde während der Destillation durch Klopfen in der unteren Kugel A (der Apparat hatte die umgekehrte Stellung, um das Ventil geöffnet zu halten) gesammelt. Wenn eine genügende Menge gesammelt worden war, wurde das Destillationsrohr abgeschmolzen, der Quetschhahn T geschlossen und der Apparat möglichst rasch mit der Quecksilber-Diffusionspumpe verbunden und hoch evakuiert, während die Kugel mit dem P_2O_5 auf 80° erhitzt wurde.

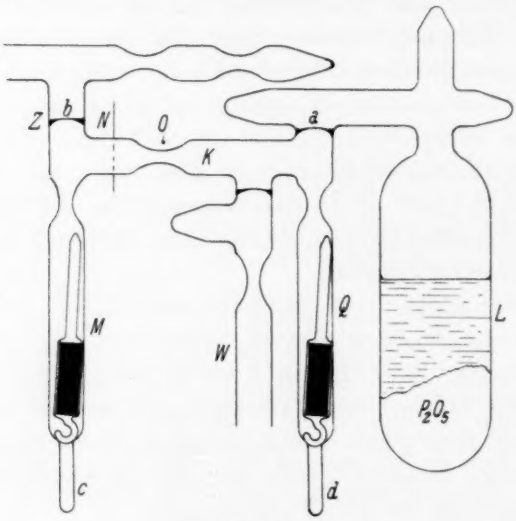


Fig. 2.

Wenn nun der Apparat bei P abgeschmolzen war, wurde durch Drehen und leichtes Schütteln die Hälfte des P_2O_5 in die Kugel C gebracht, wodurch man in der Lage war, die Hälfte des P_2O_5 für Trocknung des Dampfraumes zu benutzen.

Nach dieser Manipulation wurde das Vorratsgefäss, wie Fig. 2 angibt, bei N angeschmolzen, die beiden Röhren Q und M mit elektromagnetischen Brechern versehen und darauf die engen Röhrchen c und d angeschmolzen. Es ist beinah überflüssig zu erwähnen, dass vor dem Anschmelzen bei N das Rohr M des Kondensationsapparates, wie die Röhren K und Q des Vorratsgefässes, so wie die elektromagnetischen Brecher auf die bekannte Weise gereinigt worden waren.

Jetzt mussten diese Teile noch hochgeglüht werden. Während die Flüssigkeit im Vorratsgefäss *L* mit flüssiger Luft gekühlt war, wurde das Glühen ausgeführt, während ein starker trockner und reiner Sauerstoffstrom bei *C* eintrat und bei *d* den Apparat verliess. Nach diesem Glühen wurde *C* abgeschmolzen; der Apparat durch *d* hochevakuiert und darauf auch dieses Rohr abgeschmolzen. Nach Brechen der Diaphragmen *a* und *b* konnte dann die gewünschte Menge getrocknete Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäss in eine der P_2O_5-Kugel des Kondensationsapparates hinüber destilliert werden. Nachdem dann die Flüssigkeit sowohl im Kondensationsapparat, wie im Vorratsgefäss wieder stark gekühlt war, wurde bei *O* abgeschmolzen. Wie aus der Fig. 2 ersichtlich, besitzen die Röhren *M* und *Q* einen verengten Teil, damit nach Gebrauch der Brecher die brecherenthaltenden Röhren ebenfalls abgeschmolzen werden können.

Mit dem frisch gefüllten Apparat wurde nun sofort eine Bestimmung der Kondensationswärme ausgeführt, wie dies schon in unserer ersten Abhandlung über die direkte Methode zur Bestimmung der Kondensationswärme mitgeteilt wurde.

Es sei hier mit besonderem Nachdruck noch darauf hingewiesen, dass es von der grössten Wichtigkeit ist, die Flüssigkeit vor dem Hinüberdestillieren im Vorratsgefäss, das P_2O_5 enthält, auf die angegebene Weise vollkommen gasfrei zu machen. Es hat sich herausgestellt, das das Wattsche Prinzip sogar bei der Destillation fast Geltung behielt, d. h., dass selbst bei der Destillation der Druck im Apparat nur sehr wenig höher war als der Dampfdruck, der der Temperatur im Kondensationsgefäss entsprach, wenn die von uns untersuchten Flüssigkeiten vollkommen gasfrei waren. Das ist ein sehr wichtiger Umstand, denn dadurch ist es bei richtigem Arbeiten ausgeschlossen, dass sich oberhalb des Calorimeters Dampf zu Flüssigkeit kondensiert. Das fand denn auch bei unseren Bestimmungen nicht statt, was auch durch unsere bei den feuchten Flüssigkeiten erhaltenen Resultate bewiesen ist.

Die erste von uns untersuchte Flüssigkeit war Benzol. Wie in unserer ersten Abhandlung mitgeteilt wurde, fanden wir für die feuchte Flüssigkeit bei 10° die Kondensationswärme von $105{\cdot}1 \pm 0{\cdot}3$ cal pro Gramm.

Bei unseren Versuchen mit Benzol, das einer intensiven Trocknung unterworfen war, beabsichtigten wir, den Einfluss verschiedener Umstände mittels des hier beschriebenen Apparates (Fig. 1) genau zu

untersuchen. Wir wollten wissen, ob die Grösse der Kondensationswärme durch die intensive Trocknung beeinflusst wird. Dies soll deutlich zutage treten, wenn man die Kondensationswärme bei verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeiten der überdestillierenden Flüssigkeit bestimmt.

An erster Stelle war aber festzustellen, welche Form des Phosphorpentoxydes am energischsten trocknet und es war auch sehr nützlich zu untersuchen, inwieweit man dem Experiment schadet, wenn man, um die Kalibrierung nicht zu verderben, beim Hochausglühen des Apparates im trockenen Sauerstoffstrom den kalibrierten Teil *F* des Kondensationsrohres nur vorsichtig erhitzt, ohne den Sauerstoffstrom hindurchzuführen. In diesem Fall werden wir das kalibrierte Messrohr nicht richtig ausgeglüht nennen.

Der erste Versuch wurde nun ausgeführt mit zum Teil verflüssigtem Phosphorpentoxyd, also mit einem Gemisch von Phosphorpentoxyd und Phosphorsäure als Trocknungsmittel, während das kalibrierte Messrohr nicht richtig ausgeglüht war.

Das Resultat war folgendes:

Tabelle 1.

Apparat A.

Datum	Q_{GL} bei 10° pro Gramm	Abweichung von dem Normalwert	Geschwindigkeit der Verdampfung (Kondensation) in g/Min.	Trocknungsdauer in Tagen	Bemerkungen
1. 6. 1931	104·9	−0·2	1·11	25	Das P_2O_5 war zum Teil verflüssigt und das kalibrierte Messrohr war nicht richtig ausgeglüht.
22. 10. 1931	101·3	−3·8	0·73	168	
5. 11. 1931	104·6	−0·5	1·18	182	
8. 3. 1932	104·3	−0·8	0·91	306	Es wurde die Flüssigkeit aus dem Gefäss *S* verdampft.

Tabelle 2.

Apparat B. Die Bedeutung der Zahlen in dieser und in den Tabellen 3 und 4 ist dieselbe wie in Tabelle 1.

3. 6. 1931	103·9	−1·2	0·91	14	Das P_2O_5 war zum Teil verflüssigt und das kalibrierte Messrohr war nicht richtig ausgeglüht.
5. 6. 1931	104·6	−0·5	0·49	16	
5. 6. 1931	102·6	−2·2	1·61	16	
26. 10. 1931	102·8	−2·3	1·07	159	
4. 11. 1931	102·7	−2·4	0·42	168	Die Flüssigkeit wurde aus dem Gefäss *S* verdampft.
9. 3. 1932	104·9	−0·2	0·85	294	
26. 9. 1932	105·2	+0·1	0·74	495	

Tabelle 3.
Apparat C.

Datum	Q_{GL} bei 10° pro Gramm	Abweichung von dem Normalwert	Geschwindigkeit der Verdampfung (Kondensation) in g/Min.	Trocknungsdauer in Tagen	Bemerkungen
17. 7. 1931	104·6	−0·5	1·29	1	Das P_2O_5 wurde erst im Sauerstoffstrom im Apparat destilliert und nachher im hochevakuierten Apparat nochmals sublimiert. Das kalibrierte Messrohr war nicht richtig ausgeglüht.
31. 10. 1931	103·0	−2·1	1·06	107	
9. 11. 1931	102·9	−2·2	1·26	116	
19. 3. 1932	104·7	−0·4	1·12	242	
18. 4. 1932	104·4	−0·7	0·97	277	
26. 9. 1932	104·9	−0·2	0·93	438	

Tabelle 4.
Apparat D.

28. 11. 1931	102·1	−3·0	0·85	1	P_2O_5 befand sich in einem Zustand, wie in der Tabelle 3 mitgeteilt wurde, mit Ausnahme, dass das kalibrierte Messrohr unter Hindurchführen eines Sauerstoffstroms vorsichtig geglüht war.
3. 12. 1931	96·2	−8·9	1·19	6	
8. 12. 1931	102·7	−2·4	1·26	11	
12. 3. 1932	105·1	0·0	1·03	106	
19. 3. 1932	103·4	−1·7	1·08	113	
21. 4. 1932	99·9	−5·2	1·06	146	
21. 5. 1932	102·7	−1·4	1·02	176	
31. 5. 1932	101·9	−3·2	0·79	186	
27. 9. 1932	103·0	−2·1	0·86	305	

Obenstehende Tabelle 4 gibt einen ganz anderen Eindruck als die drei früheren, welche nur geringe Effekte sehen lassen. Die Abweichungen sind zwar sehr unregelmässig, aber es gibt Effekte, welche zwei- bis viermal so gross sind als die früheren. Es war hierdurch jedenfalls recht deutlich geworden, dass das kalibrierte Messrohr ebenso wie die anderen Teile des Apparates möglichst stark ausgeglüht werden müssen. Es wurde daher an das Messrohr, ebenso wie das schon mit den anderen Gefässen geschah, unten ein enges Rohr angeschmolzen und bei dem Hochausglühen ein trockner Sauerstoffstrom hindurchgeführt. Nach dem Ausglühen wurde dann auch hier dieses Röhrchen wieder abgeschmolzen. Das Messrohr wurde daher natürlich deformiert, so dass erst nach Beendigung des Versuches die Kalibrierung vorgenommen werden konnte.

Die Versuche mit dem ersten auf diese Weise behandelten Apparat gaben, wie die folgende Tabelle zeigt, ein höchst überraschendes Resultat.

Tabelle 5.

Apparat E.

Datum	Q_{GL} bei 10° pro Gramm	Abweichung von dem Normalwert	Geschwindigkeit der Verdampfung (Kondensation) in g/Min.	Trocknungs dauer in Tagen	Bemerkungen
13. 5. 1932	104·7	−0·4	1·13	0	P_2O_5 befand sich in einem Zustand wie in Tabelle 3 mitgeteilt, mit Ausnahme des Umstandes, dass das Messrohr zum ersten Male richtig hochausgeglüht war.
23. 5. 1932	103·8	−1·3	0·99	10	
14. 6. 1932	99·7	−5·4	0·91	32	
28. 9. 1932	97·3	−7·8	0·91	138[1])	
29. 9. 1932	98·3	−6·8	0·91	139*	
3. 10. 1932	100·1	−5·0	0·56	143	
3. 10. 1932	102·1	−3·0	0·32	143	
4. 10. 1932	103·1	−2·0	0·26	144	
4. 10. 1932	98·8	−6·3	0·77	144	
5. 10. 1932	99·4	−5·7	1·02	145	
21. 10. 1932	100·4	−4·7	0·95	161	
24. 10. 1932	101·4	−3·7	1·00	164	
15. 11. 1932	102·7	−2·4	1·00	186	
21. 11. 1932	103·5	−1·6	1·03	192	
19. 12. 1932	104·5	−0·6	0·93	220	
17. 1. 1933	105·2	+0·1	0·90	249	

* Die Flüssigkeit war vor der Messung eine Stunde in flüssiger Luft gekühlt, während das P_2O_5 vom Ventil weggesublimiert wurde.

Diese Ergebnisse sind äusserst wichtig und man sieht, dass das richtige Hochausglühen des Messrohres eine absolute Notwendigkeit war. Der Trocknungseffekt tritt schon bald deutlich hervor und wenn man die Resultate mit ungefähr denselben Verdampfungsgeschwindigkeiten von 0·90 bis 1·13 gesondert betrachtet und die gefundenen Kondensationswärmen als Funktion der Trocknungsdauer graphisch aufträgt, dann erhält man Fig. 3 mit den Kurven ab und cd.

In der ersten Periode, Kurve ab, nimmt die Kondensationswärme ab und der nach 32 Tage gemessene Wert liegt 5% unterhalb des Normalwertes. Die erste Messung in der zweiten Periode, Kurve cd, welche durch äussere Umstände erst nach 138 Tagen ausgeführt wurde, gibt einen Wert, der 8% unterhalb des Normalwertes liegt. In dieser zweiten Periode nimmt die Kondensationswärme wieder regelmäßig mit der Zeit zu und nach 247 Tagen ist der Normalwert wieder erreicht.

[1]) Durch äussere Umstände konnte während einer Periode von 100 Tagen nicht gemessen werden.

Es wurden also zwei Teile der kontinuierlichen Kurve, die in dem Intervall zwischen 32 und 138 Tagen ein Minimum aufweisen mussten, mit Sicherheit festgestellt.

Es muss deshalb nach einiger Zeit ein der trocknenden Wirkung des P_2O_5 entgegengesetzter Einfluss auftreten, der schliesslich überwiegt, so dass das Verhalten des Benzols dann wieder vollkommen normal wird.

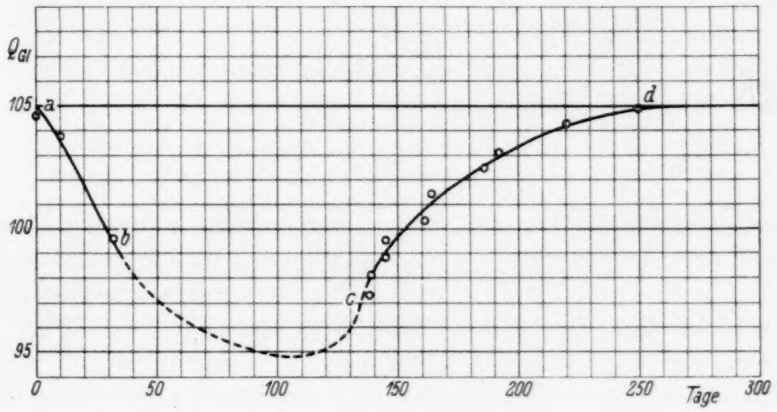


Fig. 3.

Die Tabelle 5 setzt uns in die Lage, auch noch einen anderen interessanten Schluss zu ziehen.

Die Messungen zwischen dem 139. und 145. Tag sind mit sehr verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeiten ausgeführt und weil der Trocknungsgrad in diesen 6 Tagen nur wenig geändert sein wird, kann aus diesen Messungen der Einfluss der Verdampfungsgeschwindigkeit auf die Kondensationswärme abgeleitet werden.

In Fig. 4 ist deshalb die Kondensationswärme als Funktion der Verdampfungsgeschwindigkeit graphisch dargestellt. Obwohl die Verdampfungsgeschwindigkeiten sehr verschieden waren, erhält man auf diese Weise eine kontinuierlich verlaufende schwach gebogene Kurve. Die Erniedrigung der Kondensationswärme nimmt also ziemlich stark bei Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit zu.

Es wurden auch noch einige Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob es einen Unterschied macht, wenn man einmal die ganze Menge Flüssigkeit oder die Vor- bzw. Restfraktion in das Messrohr hinüber destilliert. Die Konstruktion unseres Apparates setzte uns in die Lage,

diese Versuche auszuführen. Das Resultat war, dass kein Unterschied konstatiert werden konnte.

Es wurden nach diesen Versuchen noch einige andere mit Benzol angestellt. Der Apparat war dem früheren vollkommen ähnlich, doch das im Sauerstoffstrom in den Apparat hineindestillierte P_2O_5 wurde nicht nochmals im Vakuum destilliert, weil vermutet wurde, dass die

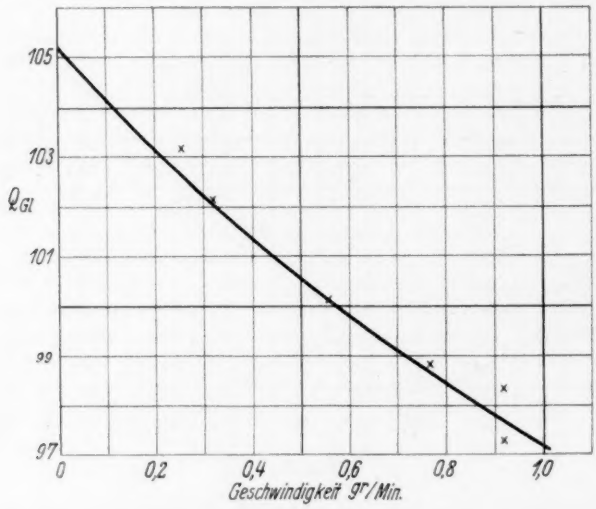


Fig. 4.

Aktivität dabei durch Umwandlung der metastabilen in die weniger aktive stabile Modifikation zurückgehen konnte. Es wurde dann folgendes Resultat erhalten.

Tabelle 6.

Apparat F.

Datum	Q_{GL} bei 10° pro Gramm	Abweichung von dem Normalwert	Geschwindigkeit der Verdampfung (Kondensation) in g/Min.	Trocknungsdauer in Tagen	Bemerkungen
11. 7. 1933	99·0	— 6·1	1·34	7	
21. 7. 1933	94·2	—10·9	1·34	17	
16. 8. 1933	99·8	— 5·3	1·20	43	
5. 9. 1933	100·9	— 4·2	1·02	63	

Die Fortsetzung der Versuche wurde sehr erschwert dadurch, dass das Ventil nicht mehr schloss, nachdem es zur Entfernung von

einer Spur P_2O_5 zu hoch erhitzt worden war. Unglücklicherweise wurde aus Versehen das verzogene Rohr nicht mehr zum zweiten Male kalibriert. Wir können aber eine Korrektion anwenden, die die Effekte sicherlich zu klein erscheinen lassen.

Als Endwert wurde nämlich, nachdem das Ventil nicht mehr gut schloss, 103·1 statt 105·1 gefunden. Das Ventil war anfangs sehr gut. Wir können also, in Ermangelung eines besseren Weges, zunächst annehmen, dass die in der Tabelle 6 angegebenen Abweichungen ebenso viel zu gross sind wie die des Endwertes von dem Normalwert. Da dies natürlich die gefundenen Werte zu stark verkleinert, so finden wir statt der in den Kolumnen 2 und 3 gefundenen Werte folgendes:

Q_{GL} bei 10° pro Gramm	101·0	96·2	97·8	102·9
Abweichung von dem Normalwert	4·1	8·9	3·3	2·2

Das Resultat war also, dass schon nach 7 Tagen ein sehr deutlicher Effekt von 4·1 auftrat, der nach 17 Tagen bis auf 9 stieg und dann wieder abnahm.

Wir wollen hier nicht unterlassen zu erwähnen, dass das Destillieren aus dem Gefäss S, welches kein P_2O_5 enthält, oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, weil die Flüssigkeit sich dann leicht überhitzen lässt und das kann eine explosionsartige Verdampfung veranlassen, welche das Experiment natürlich wertlos macht.

Diese Schwierigkeit lässt sich vollkommen vermeiden, wenn man die Flüssigkeit aus einer Kugel mit P_2O_5 verdampfen lässt. Die Flüssigkeit verdampft dann sehr gleichmässig und man braucht eine viel kleinere Temperaturerhöhung, um dieselbe Verdampfungsgeschwindigkeit zu erreichen, ausserdem ist die verdampfende Flüssigkeit stets mit P_2O_5 in Kontakt, was natürlich ein günstiger Umstand ist.

Wir wollen hier noch erwähnen, dass, als in einem anderen Apparat der Effekt nach 4 Monaten auf −7·8 gestiegen war, der Zustand von uns für günstig erachtet wurde, um zu untersuchen, ob die Flüssigkeit, nachdem sie mit gewöhnlicher feuchten Luft in Kontakt gebracht und darauf wieder luftfrei gemacht war, in denselben Apparat, aber nun in das P_2O_5-freie Verdampfungsgefäss gebracht, wieder den normalen Wert für die Kondensationswärme zeigen würde.

Die Glaswand wurde nach Zulassen feuchter Luft nicht wieder geglüht und die Flüssigkeit war nicht in Kontakt mit P_2O_5, so dass weder das Glas noch die Flüssigkeit intensiv getrocknet waren.

Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

Tabelle 7.

Datum	Q_{GL} bei 10° pro Gramm	Abweichung von dem Normalwert	Geschwindigkeit der Verdampfung (Kondensation) in g/Min.	Trocknungsdauer in Tagen	Bemerkungen
3. 2. 1934	104·9	−0·2	0·77	—	Nachdem absichtlich feuchte Luft in den Apparat zugelassen und die Flüssigkeit aufs neue gasfrei gemacht worden war.
5. 2. 1934	105·4	+0·3	0·84	—	
9. 2. 1934	105·1	0·0	0·80	—	

Daraus ergibt sich, dass die Kondensationswärme, wie erwartet wurde, jetzt wieder normal geworden war. Dieses Resultat beweist mit grosser Sicherheit, dass die gefundenen Abweichungen bezüglich der Kondensationswärme in der Tat Trockeneffekte sind und nicht z. B. von einer Reaktion zwischen der Flüssigkeit und P_2O_5 oder von Verunreinigungen herrühren. Von grosser Wichtigkeit ist noch, dass die Kondensationswärme, wenn die Flüssigkeit in demselben Apparat 1 Woche in einer Kugel mit P_2O_5 gestanden hatte und dann davon abdestilliert wurde, ungeachtet des Umstandes, dass die Flüssigkeit natürlich ziemlich trocken war, normal gefunden wurde. Jetzt war aber die Wand des Apparates nicht aufs neue ausgeglüht und daher sehr ungenügend getrocknet.

Aus unseren Experimenten folgt also wohl sehr deutlich, dass zum Erhalten eines Trocknungseffektes nicht nur die Flüssigkeit, sondern auch die Glaswand einen äusserst hohen Trocknungsgrad erreicht haben muss.

Was den späteren Rückgang des Effektes, Fig. 3, anbelangt, so ist die Erklärung dieser Erscheinung jetzt leicht zu geben.

Aus Glas lässt sich das darin enthaltende Wasser sehr schwer austreiben. Durch starkes Glühen in einen Strom von trockenem Sauerstoff sind zwar die Wassermoleküle aus den äusseren Schichten zu entfernen, aber die tieferen Schichten enthalten noch Wasser, dass durch Diffusion schliesslich wieder die Oberfläche erreichen wird, wodurch der Trocknungsgrad der Flüssigkeit zurückgeht. Der ganze Verlauf des Trocknungseffektes wird um so regelmässiger sein, je besser gelungen ist, die Glaswand überall bis auf dieselbe Tiefe wasserfrei zu machen.

Wenn wir die Resultate mit intensiv getrocknetem Benzol übersehen, so kommen wir zu den folgenden Schlussfolgerungen:

1. Intensive Trocknung erniedrigt die Kondensationswärme des Benzols.

2. Diese Erniedrigung ist nicht nur von dem Trocknungsgrad der Flüssigkeit und der Glaswand abhängig, sondern auch von der Verdampfungs-(Kondensations)-Geschwindigkeit.

3. Zur Erhaltung dieses Effektes ist es absolut notwendig, den Apparat nach sorgfältiger Reinigung in einem trocknen Sauerstoffstrom möglichst stark auszuglühen.

4. Ungeachtet aller Vorsichtsmassregeln ist der Effekt, der maximal 8% bis 9% beträgt, nach einigen Monaten wieder auf Null zurückgegangen.

5. Das im Sauerstoff sublimierte P_2O_5 bewirkt eine viel raschere Trocknung als das Produkt, das man erhält, wenn dieses P_2O_5 nochmals im Vakuum sublimiert wird.

6. Ob man die Kondensationswärme der Vorfraktion oder der Restfraktion bestimmt, macht keinen Unterschied.

Bei den Versuchen mit Brom wurden, wie die Tabelle 8 zeigt, viel weniger deutliche Resultate erhalten.

Tabelle 8. Brom (Normalwert für $(Q_{GL})_g = 46{\cdot}74 \pm 0{\cdot}13$.

Datum	Q_{GL} bei 10° pro Gramm	Abweichung von dem Normalwert	Geschwindigkeit der Verdampfung (Kondensation) in g/Min.	Trocknungsdauer in Tagen	Bemerkungen
23. 3. 1932	47·69	+0·95	2·95	0	Erster Apparat
11. 4. 1932	47·12	+0·38	3·15	19	
27. 4. 1932	46·82	+0·08	3·73	35	
21. 9. 1932	47·32	+0·58	2·59	181	
23. 9. 1932	46·88	+0·14	2·69	183	
23. 3. 1932	47·00	+0·26	4·16	0	Zweiter Apparat
12. 4. 1932	47·25	+0·51	3·76	20	
20. 9. 1932	46·57	−0·17	2·85	180	
23. 9. 1932	46·61	−0·13	2·67	183	
1. 12. 1933	47·05	+0·31	2·36	0	Dritter Apparat
14. 12. 1933	46·11	−0·63	2·94	13	
16. 12. 1933	47·04	+0·30	1·18	15	
16. 12. 1933	47·04	+0·30	1·18	15	
19. 12. 1933	46·65	−0·09	3·60	18	
4. 1. 1934	46·46	−0·28	3·08	34	

Wie diese Tabelle zeigt, wurden bei Brom Abweichungen in positiver und in negativer Richtung gefunden — doch meistens in positiver Richtung. Von den neun Abweichungen, die den mittleren Fehler bestimmt übersteigen, sind sieben in positiver und zwei in negativer Richtung gelegen. Dass die Abweichungen in beiden Richtungen liegen können, scheint sicher, und das ist, wie wir später sehen werden, von Bedeutung.

Die dritte Substanz, die untersucht wurde, war Äthylbromid, von der der normale Wert der Kondensationswärme von uns zu $60{\cdot}51 \pm 0{\cdot}17$ bestimmt wurde.

Wir lassen hier in der Tabelle 9 die Resultate mit der intensiv getrockneten Flüssigkeit in drei Apparaten folgen.

Äthylbromid.

Tabelle 9.

Datum	Q_{GL} bei 10° pro Gramm	Abweichung von dem Normalwert	Geschwindigkeit der Verdampfung (Kondensation) in g/Min.	Trocknungsdauer in Tagen	Bemerkungen
11. 7. 1932	60·64	+0·13	0·93	0	Erster Apparat
16. 9. 1932	60·72	+0·21	1·18	66	
8. 11. 1932	60·70	+0·19	1·71	119	
30. 11. 1932	61·03	+0·52	1·59	141	
30. 11. 1932	62·32	+1·31	0·155	141	
1. 12. 1932	60·97	+0·46	0·74	142	
12. 7. 1932	60·84	+0·33	1·35	0	Zweiter Apparat
17. 9. 1932	59·85	−0·66	1·40	66	
8. 11. 1932	59·60	−0·91	1·41	118	
3. 11. 1933	62·56	+2·05	2·44	0	Dritter Apparat
9. 11. 1933	61·76	+1·25	2·32	6	
19. 12. 1933	59·92	−0·59	2·09	46	
18. 1. 1934	61·67	+1·16	1·38	78	
25. 1. 1934	60·47	−0·04	2·37	85	
1. 2. 1934	62·85	+2·34	0·84	92	
17. 2. 1934	60·15	−0·36	2·12	108	

Wie diese Tabelle zeigt, gibt Äthylbromid ebenso wie Brom meistens Abweichungen in positiver Richtung, indessen lässt sich aus den Resultaten bei Äthylbromid doch mehr schliessen. Betrachtet man in der Tabelle 9 beim ersten Apparat die zwei Resultate vom 30. 11. 1932, die bei sehr verschiedener Verdampfungsgeschwindigkeit erhalten wurden, so sieht man, dass eine starke Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit die positive Abweichung stark abnehmen

lässt. Dieses Resultat wurde nach einer Trocknungsdauer von 141 Tagen erhalten, wo der Trocknungsgrad allerdings wahrscheinlich schon wieder abnimmt; aber da die Resultate an demselben Tag erhalten wurden, so sind sie doch ohne Zweifel gut vergleichbar.

In der Tabelle 9, dritter Apparat, sind die letzten vier Bestimmungen ausgeführt in der Periode, wo der Trocknungsgrad sich wahrscheinlich wenig änderte und daher sind sie auch gut vergleichbar. Auch hier finden wir, dass eine Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit die positive Abweichung verkleinert und selbst in eine negative verwandelt.

Die kleine Tabelle 9, zweiter Apparat, ist wichtig, weil aus den zwei letzten Bestimmungen folgt, dass in der Trocknungszeit zwischen dem 66. und dem 118. Tage der Trocknungsgrad wahrscheinlich doch noch ein wenig zugenommen hat, weil bei ungeänderter Verdampfungsgeschwindigkeit die negative Abweichung zugenommen hat. Dasselbe folgt auch aus der Tabelle (dritter Apparat), wenn man die Resultate bei den sehr wenig verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeiten von 2·37 und 2·12 miteinander vergleicht.

In den theoretischen Betrachtungen kommen wir auf das Verhalten von Äthylbromid, das ohne Zweifel auch auf einen Trocknungseffekt hinweist, ausführlicher zurück.

Theoretische Betrachtungen auf Grund der Theorie der Allotropie.

Wie in der Einleitung unserer ersten Abhandlung[1]) betont wurde, hat der eine von uns schon 1928[2]) darauf hingewiesen, dass und aus welchen Gründen die Bestimmung der Kondensations- bzw. Verdampfungswärme wohl die schönste Methode ist, um eine Störung des inneren Gleichgewichts, auch wenn sie ziemlich schnell wieder verschwindet, festzustellen.

Wir werden jetzt zeigen, dass bei Anwendung der damals gegebenen Betrachtungen die von uns gefundenen Abweichungen in der Kondensationswärme nach intensiver Trocknung sich ungezwungen erklären lassen.

Wir nehmen einfachheitshalber an, dass Benzol zwei verschiedene Molekülarten enthält, die sich unter normalen Umständen sehr rasch ineinander umwandeln, so dass die in Wahrheit komplexe Substanz sich wie ein einfacher Körper verhält. Es wird weiter angenommen,

[1]) Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 391. [2]) Smits, J. chem. Soc. London **1928**, 2403.

dass diese inneren Umsetzungen, gleich wie so viele andere chemische Umsetzungen, durch intensive Trocknung gehemmt oder sogar in besonderen Fällen ganz zum Stillstand gebracht werden können. Von welcher Art der Unterschied zwischen den zwei Molekülarten ist, das kann vorläufig dahingestellt bleiben, obwohl es hier auf der Hand liegt, an einfache und Doppelmoleküle zu denken. Wir werden diese Molekülarten X und Y nennen. Man kann sich jetzt zwei Zustände vorstellen: der eine ausschliesslich aus der einen Molekülart X und der andere ausschliesslich aus der anderen Molekülart Y bestehend. Diese zwei Zustände X-Benzol und Y-Benzol, welche vielleicht niemals im reinen Zustand realisiert werden können, nennen wir die Pseudokomponenten des Systems Benzol.

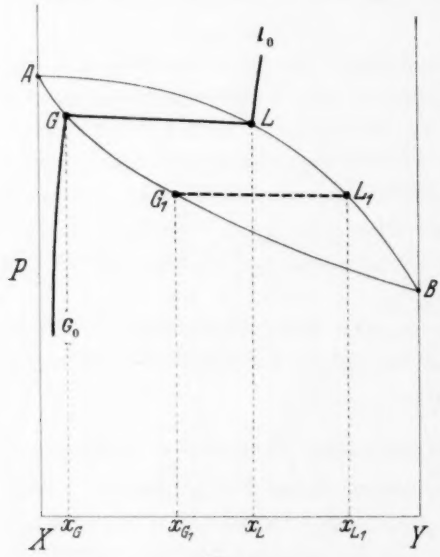


Fig. 5.

Die P,X-Figur bei einer Temperatur oberhalb der Tripelpunktstemperatur der Pseudokomponenten ist im einfachsten Fall gegeben durch nebenstehende Fig. 5.

Wie in der „Theorie der Allotropie", Leipzig 1921, ausführlich auseinandergesetzt, geben die stark ausgezogenen Linien G_0G und L_0L die inneren Gleichgewichtszustände in der Dampf- bzw. Flüssigkeitsphase an. G und L sind miteinander koexistierender Dampf und Flüssigkeit bei der betrachteten Temperatur.

Bei Verdampfung der Flüssigkeit L von der Zusammensetzung x_L wird also ein Dampf von der Zusammensetzung x_G entweichen, wodurch die Flüssigkeit relativ reicher an Y werden würde. Unter normalen Umständen wird diese Anreicherung aber momentan durch eine Umsetzung von Y-Molekülen in X-Moleküle aufgehoben, so dass die Zusammensetzung der flüssigen Phase unverändert x_L bleibt und damit diejenige des entweichenden Dampfes x_G.

Wenn aber die inneren Umsetzungen unter dem Einfluss der intensiven Trocknung gehemmt oder ganz aufgehalten werden, so ist

es einleuchtend, dass während der Verdampfung die Flüssigkeit sich entlang LB in der Richtung nach B und der entweichende Dampf entlang GB ebenfalls in der Richtung nach B bewegen wird. So wird in einem gewissen Moment die Zusammensetzung der verdampfenden Flüssigkeit durch L_1 und die des mit ihr koexistierenden Dampfes durch G_1 wiedergegeben werden.

Wären die inneren Umsetzungen durch die intensive Trocknung ganz aufgehalten, so würde Benzol sich vollkommen wie ein System der zwei Komponenten X und Y verhalten und es würde möglich sein, es durch fraktionierte Destillation in diese Komponenten zu spalten.

Nehmen wir an, dass die inneren Umsetzungen nicht völlig verhindert, sondern nur gehemmt sind, so werden die Umsetzungen in der Richtung des inneren Gleichgewichts um so rascher stattfinden, je mehr der gestörte Zustand von dem inneren Gleichgewichtszustand entfernt ist. Hieraus folgt, dass bei Verdampfung der Flüssigkeit mit konstanter Verdampfungsgeschwindigkeit ein stationärer Zustand eintreten wird, bei dem die Zunahme der Störung, die die Verdampfung verursachen würde, durch die inneren Umsetzungen gerade kompensiert wird.

In diesem stationären Zustand wird z. B. die flüssige Phase durch L_1, der entweichende Dampf durch G_1 wiedergegeben. Der Störungsgrad der Flüssigkeit, der sich durch Änderung der Zusammensetzung $x_{L_1}-x_L$ ausdrücken lässt, beherrscht also den Störungsgrad des entweichenden Dampfes $x_{G_1}-x_G$. Auf seinem Weg nach dem Kondensationsgefäss im Calorimeter aber wird die Störung des Dampfes, in Abhängigkeit von verschiedenen Umständen wieder mehr oder weniger rückgängig gemacht.

Um den ganzen Prozess verfolgen zu können, ist es nötig, in derselben Figur drei P,X-Schnitte der P,T,X-Raumdarstellung des Pseudosystems anzugeben, wie es in Fig. 6 geschehen ist[1]). Der obere Schnitt bezieht sich auf die Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit T ; der zweite auf die Temperatur des Dampfes T_2 gerade oberhalb des Calorimeter und der dritte auf die Temperatur des Kondensationsgefässes in dem Calorimeter. Für jede Temperatur lässt sich die flüssige Phase und die Gasphase angeben, die bei innerem Gleich-

[1]) Diese Figur ist eine der schon früher von SMITS abgeleiteten und in der Dissertation von DE LIEFDE (Amsterdam 1927) aufgenommenen Figuren.

gewicht miteinander koexistieren. Bei T_1 sind das die Phasen L_1 und G_1, bei T_2 sind es L_2 und G_2 und bei T_3 sind es L_3 und G_3. So bekommen wir ein Linienpaar, auf dem auf horizontalen Linien die flüssigen und gasförmigen Phasen liegen, die bei innerem Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen miteinander koexistieren. Dieser Streifen ist die Projektion der Zweiphasenstreifen für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf des unären Systems auf die P,X-Fläche.

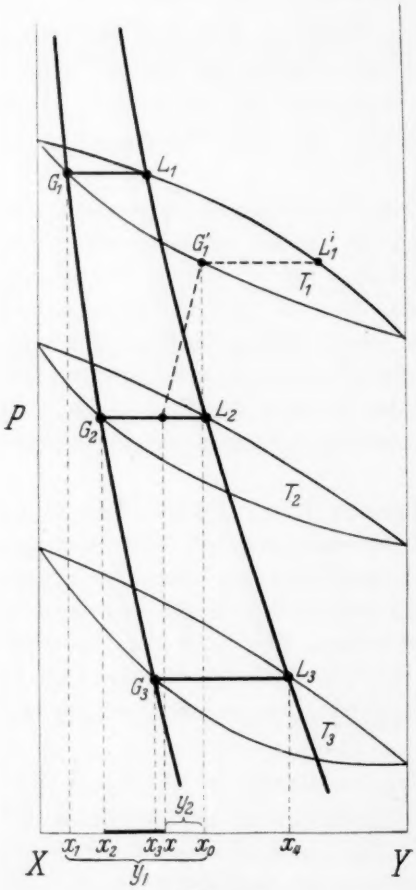


Fig. 6.

Mit Hilfe dieser Figur lässt sich nun sehr gut angeben, was bei unserem Experiment eigentlich geschieht. Die Flüssigkeit verdampft bei der Temperatur T_1, wobei der Dampf G_1, welcher bei innerem Gleichgewicht mit der Flüssigkeit L_1 koexistiert, die Zusammensetzung x_1 hat.

Wenn aber die inneren Umsetzungen durch intensive Trocknung verzögert sind, verschieben sich, wie gesagt, die koexistierenden Phasen und es bildet sich ein stationärer Zustand, an dem der sich bildende Dampf z. B. in G_1' mit einer Zusammensetzung $x_0 = x_1 + y_1$ angekommen ist. Dieser gestörte Dampf bewegt sich in dem Apparat von dem Verdampfungsgefäss nach dem Messrohr im Calorimeter und auf diesem Wege wird er, abhängig von dem Trocknungsgrad und von der Strömungsgeschwindigkeit, sich mehr oder weniger in der Richtung des inneren Gleichgewichts bei der Temperatur T_2 umsetzen. Nennen wir x die Zusammensetzung des Dampfes unmittelbar oberhalb des Messrohres, so ist $x = x_1 + y_1 - y_2$, wenn y_2 der Betrag ist, bis zu dem der Dampf sich umgesetzt hat. Die Störung also hat abgenommen.

Jetzt wollen wir den Wärmeeffekt angeben, der auftritt, wenn dieser Dampf sich in dem Messrohr im Calorimeter zu einer bei T_3 im inneren Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit kondensiert. Erst wird der Dampf von T_2 auf T_3 abgekühlt, wobei an das Calorimeter eine Wärmemenge $(T_2-T_3)\cdot C_x$ Calorien abgegeben wird, wenn C_x die spezifische Wärme des Dampfes von der Zusammensetzung x ist. Darauf kann man sich vorstellen, dass sich der Dampf von der Zusammensetzung x umsetzt bis zu der Zusammensetzung x_4, wobei eine Wärmemenge $(x_4-x)\cdot q_R$ abgegeben wird, wenn q_R die Umsetzungswärme von X-Benzol in Y-Benzol ist[1]). Gleichzeitig kondensiert dieser Dampf zu einer Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung x_4, wobei die Wärmemenge Q_4 an das Calorimeter abgeben wird.

Es leuchtet ein, dass der ganze Prozess in anderen Stufen stattfinden kann, aber das Resultat ist immer dasselbe.

Der totale Wärmeeffekt ist also

$$W=(T_2-T_3)\cdot C_x+(x_4-x)\cdot q_R+Q_4.$$

Um den Wärmeeffekt angeben zu können, müssen wir zwei Fälle betrachten: 1. den Fall, dass Flüssigkeit und Dampf immer in innerem Gleichgewicht sind, und 2. dass in Folge intensiver Trocknung gestörte Zustände, d. h. Zustände ohne inneres Gleichgewicht, auftreten.

Wenn sich stets inneres Gleichgewicht einstellt, so ist x in unserer Formel für W gleich x_2. Tritt aber ein gestörter Zustand auf, so wird der Wert von x, wie wir schon angaben, $x_1+y_1-y_2$.

Wir können jetzt für die Wärmeeffekte W_1 für den feuchten und W_2 für den trockenen Zustand schreiben

$$W_1=(T_2-T_3)\cdot C_{x_2}+(x_4-x_2)\cdot q_R+Q_4$$

und

$$W_2=(T_2-T_3)\cdot C_{x_1+y_1-y_2}+(x_4-x_1-y_1+y_2)\cdot q_R+Q_4,$$

so dass wir für den Trockeneffekt bekommen

$$E=W_1-W_2=(T_2-T_3)(C_x-C_{x_1+y_1-y_2})+(x_1+y_1-y_2-x_2)\cdot q_R, \quad (1)$$

wo E die Abnahme der Kondensationswärme bedeutet.

Einfachheitshalber können wir nun die Differenz der spezifischen Wärmen zwischen einem Dampf in innerem Gleichgewicht und einem gestörten Dampf, trotz der tatsächlich verschiedenen Zusammensetzung, vernachlässigen, wodurch der erste Term wegfällt. Weil ferner q_R eine konstante Grösse ist, hängt also die Grösse des Effektes allein von dem Faktor von q_R ab und dieser Faktor ist eben der

[1]) In erster Annäherung kann die Mischungswärme vernachlässigt werden.

Störungsgrad des Dampfes bei der Temperatur T_2, also unmittelbar oberhalb des Calorimeters.

Was nun die Zusammensetzung des eben gebildeten Dampfes anbelangt, so können verschiedene Fälle eintreten. Betrachten wir Fig. 7, so sehen wir dass es vorkommen kann, dass

a) $x_1+y_1 > x_2$. In diesem Fall liegt also die Zusammensetzung des Dampfes G_1 rechts von der Zusammensetzung des Dampfes G_2. Wenn also die innere Umsetzung im Dampf auf seinem Weg nach dem Calorimeter relativ gering ist, so dass die Zusammensetzung x des gestörten Dampfes unmittelbar oberhalb des Calorimeters noch rechts von x_2 liegt, so wird ein positiver Trockeneffekt auftreten, d. h. eine Erniedrigung der Kondensationswärme. Die Konzentrationsverhältnisse sind hier unten auf der Konzentrationsachse nochmals besonders angegeben.

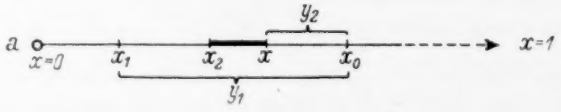


Fig. 7.

Der Abstand $x_1+y_1-y_2-x_2=x-x_2$, der als Faktor von q_R den positiven Trockeneffekt darstellt, ist hier stark ausgezogen. Sind die inneren Umsetzungen im Dampf noch so rasch gewesen, dass oberhalb des Calorimeters die Zusammensetzung x_2 schon erreicht ist, dann ist also $x-x_2=0$ und es tritt kein Trockeneffekt auf. Wir können diese zwei Fälle auf folgende Weise näher beleuchten:

$$E \sim y_1-y_2-(x_2-x_1).$$

Hieraus lässt sich schliessen, dass der Effekt um so grösser sein wird: 1. je grösser y_1 oder die anfängliche Störung ist, was bei einem grösseren Trocknungsgrad und grösserer Verdampfungsgeschwindigkeit der Fall sein wird; 2. Je kleiner y_2 oder der Rückgang der Störung ist, was bei einem grösseren Trocknungsgrad des Apparates auftreten wird und 3. je kleiner x_2-x_1 ist, was sich bei einem kleinen Temperaturunterschied zwischen der verdampfenden Flüssigkeit und der Temperatur des Dampfes oberhalb des Calorimeters dartun wird.

Wenn durch Wiederfeuchtwerden der Glaswand y_1 ab- und y_2 zunimmt, wird der Effekt abnehmen und Null werden, wenn $y_1-y_2 = x_2-x_1$ geworden ist. Auf diese Weise lassen sich also die bei Benzol erhaltenen Resultate leicht erklären.

Weiter kann es vorkommen, dass:

b) $x_1+y_1=x_2$, dann liegt also G_1 vertikal oberhalb G_2. Es leuchtet ein, dass in diesem Fall der Trockeneffekt immer Null ist unabhängig vom Trocknungsgrad des Apparates.

Dieser Fall lässt sich wie in Fig. 8 darstellen

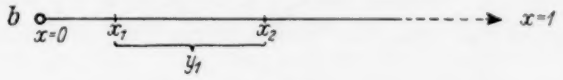


Fig. 8.

Er wird auftreten können bei einem kleinen Trocknungsgrad und bei einer hohen Verdampfungstemperatur. In beiden Fällen wird die Störung nämlich klein sein. Schliesslich und das ist sehr wichtig, kann noch der Fall eintreten dass:

c) $x_1+y_1<x_2$. Die Zusammensetzung des eben gebildeten gestörten Dampfes liegt dann also links von x_2. Hieraus folgt, dass jetzt der Effekt Null oder negativ sein wird, d. h. dass im letzten Fall Erhöhung der Kondensationswärme auftreten kann.

In unserer Formulierung heisst es jetzt

$$E \sim x_2-x_1-(y_1+y_2).$$

Dieser Ausdruck besagt, dass E, also der negative Effekt, um so grösser sein wird 1. je kleiner y ist, d. h. die Flüssigkeit einen geringeren Trocknungsgrad besitzt, so dass selbst bei grösseren Verdampfungsgeschwindigkeiten nur geringe Störungen auftreten können, 2. je kleiner y_2 ist, d. h. die Glaswand des Apparates einen grösseren Trocknungsgrad erreicht hat, 3. je grösser x_2-x_1 ist, d. h. je grösser der Temperaturunterschied zwischen der verdampfenden Flüssigkeit und dem Dampf unmittelbar oberhalb des Calorimeters ist.

Wenn also die Flüssigkeit ungenügend getrocknet, die Glaswand aber ziemlich gut getrocknet ist, so wird es bei nicht sehr grossen Verdampfungsgeschwindigkeiten leicht vorkommen können, dass statt eines positiven ein negativer Trocknungseffekt auftritt. Wenn aber in dem Fall einer ungenügend getrockneten Flüssigkeit die Verdampfungsgeschwindigkeit sehr gross ist, so wird y_1 so stark zunehmen können, dass obenstehender Ausdruck durch Null geht und negativ wird, d. h. $y_1-y_2-(x_2-x_1)$ wieder positiv wird und damit der Trocknungseffekt auch wieder positiv geworden ist.

Dieser Fall ist bei Äthylbromid nach einer gewissen Trocknungsperiode deutlich konstatiert worden, so dass darin eine Bestätigung

dieser Betrachtungen gesehen werden kann. Bei Brom sind die viel kleineren Effekte so unregelmässig, dass sich daraus keine Schlüsse ziehen lassen. Es wird deshalb notwendig sein, die Versuche mit Brom noch einige Male zu wiederholen.

Schliesslich wollen wir in unserer Formulierung noch eine Vereinfachung einführen. Nennen wir $x_1+y_1=x_0$ und $x_1+y_1-y_2=x$, so bekommt man, wenn man den ersten Term von Gleichung (1) vernachlässigt

$$E=(x_1+y_1-y_2-x_2)\cdot q_R=(x-x_2)\cdot q_R \tag{1a}$$

oder

$$E=(x_0-x_2-y_2)\cdot q_R. \tag{1b}$$

Genauere Betrachtungen über die Grössen, die den Effekt bestimmen.

Der Effekt wird, wie aus dem Vorangehenden folgt, durch x_0-x_2 und durch y_2 bestimmt und wir wollen diese Grössen noch etwas genauer betrachten.

Erstens wollen wir untersuchen, welchen Einfluss die folgenden drei Faktoren auf die Grösse x_0-x_2 haben:

a) die Verdampfungsgeschwindigkeit, b) die Verdampfungstemperatur, c) der Trocknungsgrad der Flüssigkeit.

a) Die Verdampfungsgeschwindigkeit.

Nennen wir die Zusammensetzung des Dampfes und der koexistierenden Flüssigkeit in innerem Gleichgewicht x_{G_i} und x_{L_i} und bezeichnen wir die Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit ausserhalb des inneren Gleichgewichtes in jedem Moment mit x_G und x_L, so können wir die folgenden Beziehungen ableiten.

Wenn während der Zeit dt eine Menge Flüssigkeit dm verdampft, so wird durch diese Verdampfung die Zusammensetzung der Flüssigkeit eine Änderung dx_L erfahren haben. Die Anzahl der Y-Moleküle, die in den Dampf abgeführt werden, beträgt dann $x_G dm$. Die Flüssigkeit enthielt vor der Verdampfung mx_L Moleküle Y; nach der Zeit dt wird sie also noch $mx_L-x_G dm$ Moleküle Y enthalten, während die Gesamtzahl der Moleküle $m-dm$ geworden ist.

Wenn also während der Verdampfung keine inneren Umsetzungen stattgefunden haben, wird die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach der Verdampfung sein

$$x_L+dx_L=(mx_L-x_G dm)/(m-dm)$$

oder

$$mx_L+m dx_L-x_L dm-dm dx_L=mx_L-x_G dm.$$

Vernachlässigen wir nun den Term $dm dx_L$, der zweiter Ordnung ist, so erhalten wir

$$m dx_L = dm(x_L - x_G)$$

oder

$$dx_L = (dm/m)(x_L - x_G). \tag{2}$$

Die Abweichung des inneren Gleichgewichts in der Flüssigkeit ist also geworden $x_L - x_{L_i}$.

Wenn nun innere Umsetzungen in der Flüssigkeit auftreten, können wir erwarten, dass diese mit um so grösserer Geschwindigkeit stattfinden, je weiter der gestörte Zustand von dem inneren Gleichgewicht entfernt ist.

Setzen wir nun voraus, dass die innere Umsetzung in der Flüssigkeit nach der Gleichung

$$-(dx_L/dt) = k_L(x_L - x_{L_i}) \tag{3}$$

verläuft, dann wird in dem schon früher genannten stationären Zustand, in dem eine weitere Störung durch die Verdampfung eben kompensiert wird, durch die inneren Umsetzungen der Wert von dx_L aus Gleichung (2) gleich dem sein müssen, der aus (3) folgt.

Nennen wir die Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit in diesem stationären Zustand $x_{G_{st}}$ und $x_{L_{st}}$, so muss also die folgende Beziehung gelten

$$(dm/m)(x_{L_{st}} - x_{G_{st}}) = k_L dt (x_{L_{st}} - x_{L_i}). \tag{4}$$

Es sei hier bemerkt, dass $(1/m) \cdot (dm/dt)$ der Bruchteil der totalen Flüssigkeitsmenge ist, der pro Sekunde verdampft — eine Grösse, die wir S_R (relative Verdampfungsgeschwindigkeit) nennen wollen.

Für die Gleichung (4) können wir also auch schreiben:

$$S_R(x_{L_{st}} - x_{G_{st}}) = k_L(x_{L_{st}} - x_{L_i}). \tag{5}$$

Nun kann bei einer nicht sehr grossen Störung in erster Näherung geschrieben werden

$$x_{L_{st}} - x_{L_i} = x_{G_{st}} - x_{G_i}$$

und diese letzte Differenz haben wir schon y_1 genannt, so dass wir auch schreiben können

$$S_R(x_{L_{st}} - x_{G_{st}}) = k_L y_1. \tag{5a}$$

Wir können auch schreiben

$$(x_{L_{st}} - x_{G_{st}}) = (x_{L_i} - x_{G_i})$$

und wenn wir nun diese Differenz Z nennen, so wird die Gleichung für den stationären Zustand

$$S_R Z = k_L y_1 \quad \text{oder} \quad y_1 = S_R Z / k_L. \tag{6}$$

In erster Annäherung und bei nicht zu grossen Störungen ist also y_1 der Verdampfungsgeschwindigkeit direkt proportional und umgekehrt proportional der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit. Um dieses Resultat zu kontrollieren, wollen wir einige extreme Fälle betrachten.

Wenn die Flüssigkeit nicht getrocknet ist, wird k_L praktisch unendlich gross und also $y_1 = 0$ sein; das stimmt, weil dann keine Störung auftreten wird.

Wäre durch Erreichung absoluter Trockenheit die innere Umsetzung ganz gehemmt, so wäre $k_L = 0$. Substituieren wir diesen Wert in Gleichung (5), so folgt $x_{L_{st}} - x_{G_{st}} = 0$, mit anderen Worten, dann sind wir in Punkt B von Fig. 5. Auch dieses Resultat stimmt, weil in diesem Fall kein stationärer Zustand auftritt, sondern die Änderung in der Zusammensetzung bei der Verdampfung inmmer weiter geht, bis der Rückstand reines B geworden ist. Zu demselben Ergebnis gelangen wir, wenn S unendlich gross ist bei endlichem k_L.

b) Der Einfluss der Verdampfungstemperatur.

Dieser Einfluss ist zusammengesetzter Art:

1. An erster Stelle wird, weil die Temperatur des Calorimeters sich nur sehr wenig ändert, die Verdampfungstemperatur der Flüssigkeit die Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmen und so wird bei konstantem Trocknungsgrad der Flüssigkeit eine grössere Verdampfungsgeschwindigkeit zu einem grösseren Wert von y_1 führen.

2. Wird die Lage des inneren Gleichgewichts in dem Dampf und in der koexistierenden Flüssigkeit von der Temperatur abhängig sein, und in dem in Fig. 6 vorausgesetzten Fall wird die Lage dieser Gleichgewichte bei Temperaturerhöhung nach der X-Seite verschoben, wobei x_1 kleiner wird.

3. Wird die Reaktionskonstante k_L bei Temperaturerhöhung ansteigen, was einen kleineren y-Wert veranlassen wird.

Wir wollen nun den Einfluss der Verdampfungstemperatur auf $x_0 = x_1 + y_1$ kennenlernen, wir finden, dass dieser Einfluss nach 1. y_1 vergrössert, nach 2. x_1 und nach 3. y_1 verkleinert.

In grober Annäherung können wir also schliessen, dass die Summe $x_1 + y_1$ höchstwahrscheinlich nur sehr wenig durch die Verdampfungstemperatur beeinflusst werden wird, so dass das gleiche auch von $x_0 - x_2$ gesagt werden kann, weil x_2 bei unseren Versuchen eine Konstante ist.

c) Der Trocknungsgrad.

Es leuchtet ein, dass bei der gleichen Verdampfungstemperatur und bei derselben Verdampfungsgeschwindigkeit x_0-x_2 mit zunehmendem Trocknungsgrad zunimmt. Gleichung (6) besagt in Übereinstimmung hiermit, dass, weil Z konstant ist, bei konstantem Wert von S_R eine Abnahme von k_L eine Zunahme von y_1 verursacht.

II. Die Grösse. y_2.

Diese Grösse stellt den Betrag dar, um den der Dampf sich auf seinem Wege nach dem Calorimeter in der Richtung des inneren Gleichgewichtes umsetzt; sie beträgt x_0-x. Demzufolge ist die Abweichung vom inneren Gleichgewicht in der Dampfphase bei T_2 nicht x_0-x_2, sondern $x-x_2$. Bezüglich der Ordnung dieser Umsetzung liess sich eine plausible Annahme machen.

Man kann erwarten, dass bei der intensiven Trocknung die Glaswand Wassermoleküle nachliefert, die aus tieferen Schichten nach der Oberfläche diffundieren. Die Glaswand wird denn auch nach dem Ausglühen bald wieder Wassermoleküle enthalten und es liegt deshalb auf der Hand anzunehmen, dass die Umsetzungen hauptsächlich an der Wand stattfinden werden. In Zusammenhang hiermit ist zu erwarten, dass die genannte Umsetzung der Gleichung einer monomolekularen Reaktion gehorchen wird. In dieser Gleichung $-(dx/dt)=kx$ gibt x hier die Konzentration der Y-Moleküle an, wenn die innere Gleichgewichtskonzentration als Ausgangspunkt genommen wird. In der integrierten Form $\ln x+kt=K$ müssen wir dann in unserem Fall $x-x_2$ statt x schreiben, also

$$\ln (x-x_2)+kt=K. \tag{8}$$

Nun ist für $t=0$, $x=x_0$, so dass

$$K=\ln (x_0-x_2)$$

wird. Nach Substitution in (8) bekommt man dann

$$\ln (x-x_2)+kt=\ln (x_0-x_2). \tag{9}$$

Nun lässt sich eine Beziehung zwischen dem „Effekt", der Grösse x_0-x_2, der Reaktionswärme q_R und der Zeit, die der Dampf braucht, um den Weg vom Verdampfungsgefäss bis zu dem Messrohr im Calorimeter zurückzulegen, angeben. Denn für den „Effekt" gilt nach Gleichung (1a)

$$E=(x-x_2)\cdot q_R$$

oder

$$\ln E=\ln (x-x_2)+\ln q_R$$

und diese Gleichung gibt in Verbindung mit (9)

$$\ln E=\ln (x_0-x_2)+\ln q_R-kt. \tag{10}$$

Bei unseren Messungen wird nicht die Zeit t bestimmt, aber statt dieser Grösse wurde aus der Dauer der Kondensation und aus der Menge kondensierter Flüssigkeit die Kondensationsgeschwindigkeit berechnet. In unseren Tabellen ist diese Grösse bei jeder Bestimmung in Grammen pro Minute angegeben.

Die Beziehung zwischen dieser Kondensationsgeschwindigkeit S und der in Gleichung (10) vorkommenden Zeit t lässt sich zu $t = 2/S$ berechnen.

Ist die Kondensationsgeschwindigkeit S Gramm pro Minute, so gehen also pro Minute S Gramm Substanz durch den Querschnitt des Rohres, das das Verdampfungsgefäss mit dem Messrohr verbindet. Weil sich in 1 g Benzol $N/78$ Moleküle befinden, gehen also pro Sekunde durch den Querschnitt des Rohres $N \cdot S/78 \cdot 60$ Moleküle.

Wenn nun die Geschwindigkeit der Moleküle in der Richtung des Rohres im Mittel a cm/sec beträgt, so gehen pro Sekunde durch den Querschnitt alle Moleküle, die sich in einem Volumen befinden, das a cm des Rohres bildet. Wenn nun der Querschnitt des Rohres o cm² und die Anzahl Moleküle pro cm³ d ist, so befinden sich also in diesem Volumen ado Moleküle. Wir können also schreiben

$$ado = N \cdot S/78 \cdot 60 \quad \text{oder} \quad a = N \cdot S/78 \cdot 60 \cdot d \cdot o.$$

Für die Berechnung von d nehmen wir z. B. an, dass der Dampf bei 25° einen Druck von 7·75 cm Hg besitzt. Das Volumen von 1 g Mol oder N Molekülen ist bei 25° und 7·75 cm Hg

$$22{\cdot}4 \cdot \frac{76}{7{\cdot}75} \cdot \frac{298}{273} \cdot 10^3 \text{ cm}^3,$$

so dass die Anzahl Moleküle pro cm³ in diesem Fall ist

$$d = N \cdot 7{\cdot}75 \cdot 273 \cdot 10^{-3}/22{\cdot}4 \cdot 76 \cdot 298.$$

Der Durchschnitt der benutzten Röhren ist 1·2 cm, so dass $o = 1{\cdot}13$ cm². Substituieren wir jetzt diese Werte von d und o in obenstehender Gleichung für a, so folgt

$$a = \frac{S}{1{\cdot}13} \cdot \frac{22{\cdot}4 \cdot 76 \cdot 298 \cdot 10^3}{7{\cdot}75 \cdot 273 \cdot 78 \cdot 60} = 45{\cdot}34\, S \text{ cm/Sek.}$$

Der Abstand der Verdampfungsoberfläche bis zu der Oberfläche der kondensierten Flüssigkeit ist bei jedem Apparat durchschnittlich 85 cm, so dass

$$t = \frac{85}{45{\cdot}34} \cdot \frac{1}{S}.$$

Weil wir den richtigen Wert von der Temperatur und von dem Druck des Dampfes nicht genau kennen, ist diese Berechnung eine Annäherung und aus diesem Grunde schreiben wir

$$t = 2/S. \tag{11}$$

Substituieren wir nun diesen Wert in Gleichung (10) und schreiben wir statt natürlicher, Briggsche Logarithmen, so bekommen wir

$$\log E = \log (x_0 - x_L)\, q_R - (k/1{\cdot}15\, S). \tag{12}$$

Prüfung der abgeleiteten Beziehungen.

Es leuchtet ein, dass wir, um die abgeleiteten Beziehungen zu prüfen, die Messungen mit demjenigen Apparat wählen müssen, bei dem auf Grund der regelmässigen Versuchsergebnisse geschlossen werden kann, dass hier die Präparierung des Glases und die intensive Trocknung offensichtlich am besten gelungen war. Dieses war der Fall mit dem Apparat *E* und die Resultate der Messungen sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Von der Beobachtungsreihe wollen wir zwei Arten gesondert betrachten.

Erstens die Beobachtungen, die in dem Zeitverlauf 28. 9. 1932 bis zu 5. 10. 1932 ausgeführt worden sind und bei denen wir annehmen können, dass der Trocknungsgrad der Flüssigkeit und des Dampfes konstant geblieben ist.

Zweitens die Beobachtungen, die nach dem 5. 10. 1932 ausgeführt wurden und bei denen es auf der Hand liegt anzunehmen, dass der Trocknungsgrad der Flüssigkeit derselbe blieb, während der Trocknungsgrad der Glaswand immer mehr zurückging.

Bei unseren Betrachtungen werden wir weiter auf Grund unserer früheren Überlegungen noch annehmen, dass die Grösse $x_0 - x_2$ praktisch unabhängig von der Verdampfungsgeschwindigkeit sein wird, weil bei unseren Versuchen eine grössere Verdampfungsgeschwindigkeit durch eine höhere Verdampfungstemperatur erreicht wurde.

Für alle Bestimmungen in dem ersten Zeitintervall wird also die Grösse $x_0 - x_2$ konstant sein. Doch wird der Effekt von der Verdampfungsgeschwindigkeit abhängen, weil diese Geschwindigkeit ebenso wie k einen grossen Einfluss auf das Mass der Umsetzung in der Dampfphase ausübt.

Berechnen wir nun aus jeder Bestimmung die Grössen $\log E$ und $1/S$ und stellen wir dann $\log E$ als Funktion von $1/S$ graphisch dar, so müssen, wenn die Gleichung (12) richtig und $x_0 - x_2$ in der Tat praktisch konstant ist, die erhaltenen Punkte auf einer Geraden liegen.

In der folgenden Tabelle 10 sind die Resultate zusammengestellt.

Ferner wollen wir noch darauf hinweisen, dass man mittels Formel (11) aus den in dieser Tabelle gegebenen Werten von S die Zeit t berechnen kann, die die Dampfmoleküle brauchen, um den Weg von der Verdampfungsoberfläche der Flüssigkeit bis zum Kondensationsrohr im Calorimeter zurückzulegen. Bei der grössten Ge-

schwindigkeit 1·02 finden wir dann $t = 2$ Sekunden und bei der kleinsten Geschwindigkeit von 0·26 bekommt man $t = 8$ Sekunden.

Tabelle 10.

Apparat *E*.

Messungen vom 28. 9. 1932 bis zum 5. 10. 1932.

Nr.	Geschwindigkeit S	E	$1/S$	$\log E$
1	0·91	7·8	1·10	0·892
2	0·91	6·8	1·10	0·833
3	0·56	5·0	1·79	0·699
4	0·32	3·0	3·13	0·477
5	0·26	2·0	3·85	0·301
6	0·77	6·3	1·59	0·799
7	1·02	5·7	0·98	0·756

Setzen wir nun unsere Betrachtungen fort und stellen wir obenstehende Resultate graphisch dar, so erhalten wir Fig. 9.

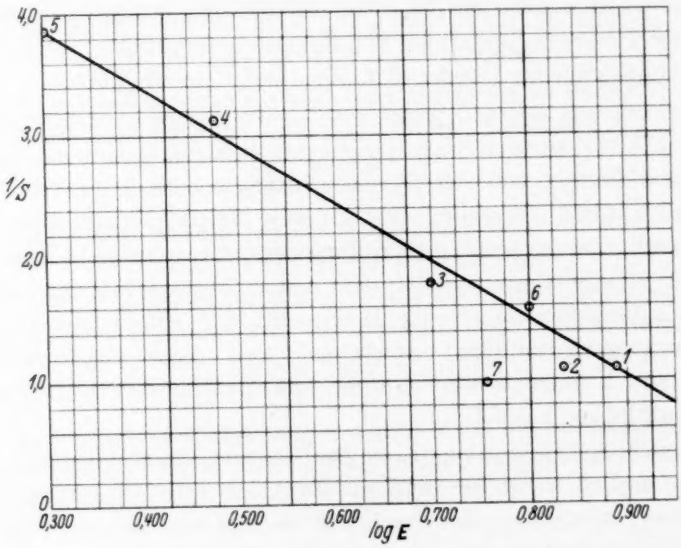


Fig. 9.

Aus dieser Figur folgt, dass alle Punkte, ausgenommen 2 und 7 ziemlich gut auf einer Geraden liegen. Die Abweichung von Punkt 7 ist dadurch zu erklären, dass die Glaswand beginnt, merkbar feucht zu werden, wodurch k zugenommen hat. Und die Abweichung von Punkt 2 hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass direkt vor der

Messung ein wenig P_2O_5 vom Ventil wegsublimiert werden musste, wobei das Benzol in flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Flüssigkeit war also längere Zeit vor der Messung nicht mit P_2O_5 in Kontakt, während ein Teil der Glaswand erhitzt wurde, wodurch der Trocknungsgrad wahrscheinlich etwas zurückging.

Aus der in Fig. 9 gezeichneten Geraden können wir nun leicht die Grössen $\log (x_0 - x_2)\, q_R$ und k berechnen.

Wir finden dann $\log (x_0 - x_2)\, q_R = 1{\cdot}120$

oder $(x_0 - x_2)\, q_R = 13{\cdot}2$

$k = 0{\cdot}25.$

Wir können nun einen Schritt weiter gehen und annehmen, dass nach dem Zeitpunkt 28. 9. 1932 der Trocknungsgrad der Flüssigkeit sich praktisch nicht änderte und der Wert $x_0 - x_2$ also noch konstant bleibt. Der Rückgang des Effektes würde dann also nur durch die Abnahme des Trocknungsgrades der Glaswand hervorgerufen werden.

Substituieren wir nun in Gleichung (12) für $\log (x_0 - x_2)\, q_R$ den Wert 1·120, so bekommen wir die folgende Beziehung zwischen E, S und k

$$\log E = 1{\cdot}120 - (k/1{\cdot}15\, S)$$

oder

$$k = 1{\cdot}15 \cdot S \cdot (1{\cdot}120 - \log E). \qquad (13)$$

Wenden wir nun diese Formel auf die Resultate aller Messungen nach 28. 9. 1932 an, wobei also auch die Resultate der diesbezüglichen Tabelle einbegriffen sind, so erhalten wir Fig. 10. Vergleiche hierzu Fig. 5, wo alle für die Berechnung nötigen Grössen angegeben sind.

Es ist sehr bemerkenswert, dass die Lage der Punkte sehr deutlich auf eine lineare Abhängigkeit hinweisen, denn wie aus dieser Figur ersichtlich ist, liegen die Punkte, die nicht auf der Geraden ab liegen, links und rechts dieser Linie in gleich grosser Anzahl.

Aus diesem linearen Verlauf folgt, dass nach einer bestimmten Zeit die Geschwindigkeit der inneren Umsetzungen k linear mit der Zeit zunimmt. Wenn, wie wir meinen, die Zunahme von k dadurch verursacht wird, dass Wassermoleküle aus tieferen Schichten des Glases nach der Oberfläche diffundieren, so können wir jetzt schliessen, dass die Anzahl Wassermoleküle aus der Glasoberfläche regelmässig mit einem bestimmten Betrag pro Zeiteinheit zunimmt.

Nun ist noch zu bemerken, dass in unserer Fig. 10 auch noch gestrichelte Linien gezeichnet sind. Bei der vollausgezogenen Linie ab wird angenommen, dass k, mit Null anfangend, regelmässig zunimmt.

Bei der gestrichelten Linie de wird aber angenommen, dass im Apparat E die Grösse k niemals kleiner als 0·24 gewesen ist.

Dass hier die Linie de, die nur sehr wenig von ab abweicht, den richtigen Verlauf angibt, ist nicht unwahrscheinlich, weil es beim Ausglühen des Apparates vielleicht niemals gelingt, die innere Glasoberfläche in der Tat vollkommen frei von Wassermolekülen zu erhalten[1]).

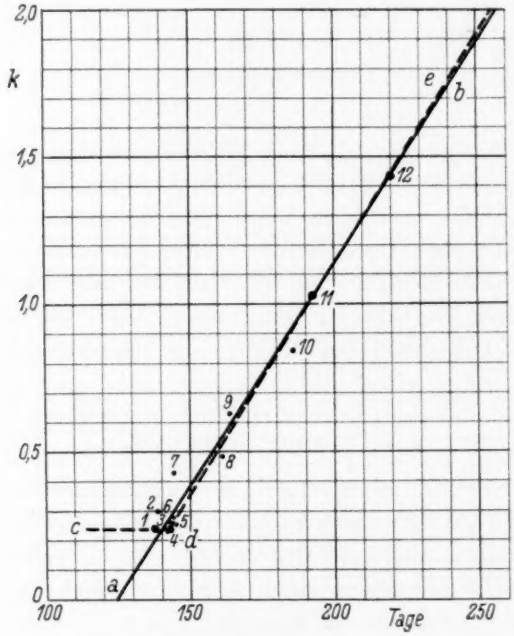


Fig. 10.

Nun können wir aus Fig. 10 für jeden Tag, an dem eine Messung ausgeführt wurde, den für diesen Tag geltenden Wert von k ablesen und dann mittels Gleichung (13) die Grösse des Effektes berechnen. In folgender Tabelle 11 findet man die Resultate.

Wenn wir auf die mit Apparat G erhaltenen Resultate dieselben Berechnungen anwenden, obwohl wir wissen, dass dieser Apparat offensichtlich nicht so gut getrocknet war als Apparat E, und wir berechnen für jede Messung $\log E$ und $1/S$, so lehrt die graphische Darstellung, dass durch drei der Punkte eine gerade Linie gezogen werden kann und dass die anderen Punkte darunter liegen. Diese

[1]) Siehe auch LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **38** (1916) 2283; **40** (1918) 1387.

Tabelle 11.

Datum	Q_{GL} (gef.)	Q_{GL} (ber.) Linie ab	Differenz	Q_{GL} (ber.) Linie de	Differenz
28. 9. 1932	97·3	97·0	−0·3	97·3	0·0
29. 9. 1932	98·3	97·3	−1·0	97·3	−1·0
3. 10. 1932	100·1	100·4	+0·3	99·5	−0·6
3. 10. 1932	102·1	103·1	+1·0	102·2	+0·1
4. 10. 1932	103·1	103·9	+0·8	103·5	+0·4
4. 10. 1932	98·8	99·2	+0·4	98·6	−0·2
5. 10. 1932	99·4	98·2	−1·2	97·6	−1·8[1])
21. 10. 1932	100·4	101·1	+0·7	100·7	+0·3
24. 10. 1932	101·4	101·2	−0·2	101·0	+0·4
15. 11. 1932	102·7	103·1	+0·4	103·0	+0·3
21. 11. 1932	103·3	103·3	0·0	103·3	0·0
19. 12. 1932	104·5	104·5	0·0	104·5	0·0
17. 1. 1933	105·2	104·9	−0·3	104·9	−0·3

letzteren Punkte geben also einen zu kleinen Wert für $\log E$, was bedeutet, dass der Trocknungsgrad zur Zeit dieser Bestimmungen ungenügend war.

Weil oberhalb der Geraden, die durch die drei Punkte gelegt werden konnte, keine anderen gefunden wurden, lässt sich daraus schliessen, dass auf dieser Geraden die Punkte liegen, die mit dem in dieser Versuchsreihe erreichten höchsten Trocknungsgrade erhalten wurden.

Wenn man aus dieser Linie die Werte von $\log (x_0 - x_2) q_R$ und k berechnet, so erhält man

$$\log (x_0 - x_2) q_R = 1{\cdot}301$$

oder

$$(x_0 - x_2) q_R = 20{\cdot}0$$

und

$$k = 0{\cdot}57.$$

Vergleichen wir diese Ergebnisse mit denjenigen von Apparat E, so sehen wir, dass $(x_0 - x_2) q_R$ hier viel grösser ist und weil q_R eine Konstante ist, beweist dieses, dass in Apparat G eine viel grössere Störung erreicht worden ist als in Apparat E. Dies ist sehr gut zu erklären, weil beim Arbeiten mit Apparat E die Flüssigkeit aus dem P_2O_5-freien Gefäss S verdampfte, während bei den Versuchen mit Apparat G die Flüssigkeit aus einer Kugel verdampfte, die mit dem anwesenden P_2O_5 eine Paste bildete. Dabei trat noch der wichtige Umstand auf, dass bei Erhitzung dieser Paste keine Überhitzung auftrat und eine gewisse Verdampfungsgeschwindigkeit bei einer niedrigeren Temperatur zu erreichen war, als bei Erhitzen der Flüssigkeit in einem Gefäss ohne

[1]) Schon früher wurde bemerkt, dass diese Messung nicht sehr zuverlässig war.

P_2O_5. Wenn der Trocknungsgrad in dieser Versuchsreihe nicht gewechselt hätte, wäre ohne Zweifel auch hier ein sehr regelmässiger Verlauf gefunden worden.

Art der Pseudokomponenten.

Aus den gefundenen Werten des Produktes der Störung des inneren Gleichgewichts und der inneren Umsetzungswärme $(x_0-x_2)q_R$ lässt sich noch ein Rückschluss auf die Art der Pseudokomponenten ziehen.

Wir fanden mit unserem Apparat E für $(x_0-x_2)q_R=13{\cdot}2$ ausgedrückt in Calorien pro Gramm, was also $1{\cdot}03$ kcal pro Grammmolekül bedeutet.

Die Grösse der Störung kennen wir nicht, wir können aber wohl annehmen, dass sie relativ klein ist. Ohne Zweifel ist sie kleiner als $0{\cdot}25$ und höchstwahrscheinlich auch kleiner als $0{\cdot}1$, d. h. die Umsetzungswärme wird sicherlich grösser als $4{\cdot}1$ und wahrscheinlich auch grösser als 10 kcal sein.

Nun folgt aus der Differenz zwischen der Verbrennungswärme der ortho- und para-Isomeren von Dinitrobenzol eine Umsetzungswärme von $8{\cdot}1$ kcal pro Molekül[1]).

Wenn nun die Pseudokomponenten des reinen Benzols Isomere wären, so würde die Energiedifferenz zwischen diesen Isomeren sicherlich viel kleiner als die Energiedifferenz zwischen den obengenannten Isomeren von Dinitrobenzol sein, denn bei Benzol würden sich höchstens sehr feine Isomerieunterschiede zeigen können.

Betrachten wir die Grösse der Dissoziationswärme verschiedener Stoffe so sehen wir, dass Brill[2]) z. B. die Dissoziationswärme von N_2O_4 zu $12{\cdot}5$, von den assoziierenden Substanzen Essigsäure bzw. Ameisensäure zu $16{\cdot}6$ bzw. $17{\cdot}4$ kcal pro Molekül berechnete. In Zusammenhang hiermit ist es sehr wahrscheinlich, dass die Pseudokomponente Y ein Polymeres der Pseudokomponente X ist.

---

[1]) Berthelot und Matignon, C. R. Acad. Sci. Paris **113** (1891) 246.

[2]) Brill, Z. physik. Chem. **57** (1907) 721.

Amsterdam, Laboratorium für allg. und anorg. Chemie der Universität.

September 1934.

Kristallisationsvorgang in einem Dreistoffsystem, das ein Peritektikum und ein Eutektikum aufweist.

System: Antipyrin—Harnstoff—Urethan.

Von

Konstanty Hrynakowski und Franciszek Adamanis.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 11. 34.)

Das Dreistoffsystem Antipyrin—Harnstoff—Urethan wurde nach der Methode der thermischen Analyse untersucht. Das System weist zwei charakteristische Punkte auf: ein Peritektikum mit der Schmelztemperatur 59·0° und der Zusammensetzung 32·5% Urethan, 15·0% Harnstoff und 52·5% Antipyrin, und ein Eutektikum mit der Schmelztemperatur 31·0° und der Zusammensetzung 60·0% Urethan, 2·5% Harnstoff und 37·5% Antipyrin, es gehört also zum *I*-Haupttypus, Klasse 2 der von uns angenommenen Klassifikation.

Da in der Literatur bisher kein System dieser Art angetroffen wurde, enthält die vorliegende Arbeit zugleich eine theoretische Betrachtung des Kristallisationsvorganges.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchung des Dreistoffsystems Harnstoff—Urethan—Antipyrin besprochen. In einem der drei Zweistoffsysteme, die an ihm teilnehmen, tritt eine unkongruent schmelzende Verbindung auf, und das Dreistoffsystem enthält zwei charakteristische Punkte: einen eutektischen und einen peritektischen Punkt.

In der neueren Literatur, die sich mit der Theorie der Dreistoffsysteme beschäftigt[1]), fanden wir keine Beschreibung eines solchen Systems, daher wollen wir, bevor wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen angeben, hier kurz den Kristallisationsvorgang in diesem System besprechen.

Theoretischer Teil.

In den Zweistoffsystemen, in denen eine unkongruent schmelzende Verbindung auftritt, weisen nicht alle Schmelzen den Haltepunkt der eutektischen Kristallisation in der Zeit-Abkühlungskurve auf. Die eutektische Gerade reicht bis zu der Konzentration, die der Ver-

[1]) Tammann, G., Lehrbuch der Metallographie. Leipzig 1914. Washburn, E. W., Principes de Chimie physique. Paris 1925. Masing, G., Ternäre Systeme. Leipzig 1933.

bindung entspricht (Fig. 8, Diagramm der Dreiecksseite Harnstoff—Urethan). Ähnlich ist es in den Dreistoffsystemen der hier besprochenen Art: Der eutektische Haltepunkt wird nur in einem genau begrenzten Gebiet, und zwar im Teildreieck DBC (Fig. 1) angetroffen. Dieses Teildreieck entsteht durch die Verbindung des Scheitelpunktes C im Konzentrationsdreieck mit Punkt D, der der Konzentration der Verbindung im Zweistoffsystem entspricht. In dem Teildreieck DBC befinden sich gleichfalls die beiden charakteristischen Punkte des Dreistoffsystems: der eutektische und der peritektische Punkt.

Da in diesem Dreistoffsystem vier Kristallarten A, B, C und D kristallisieren, zerfällt das Konzentrationsdreieck in vier Felder, aus denen sich primär je eine Kristallart ausscheidet, und zwar: aus den Schmelzen, deren Zusammensetzungen dem Felde AE_2PP_1 entsprechen, kristallisiert primär die Komponente A, aus dem Felde P_1PEE_1 Kristalle der Verbindung D, aus dem Felde E_1EE_3B Kristalle von B und aus dem Felde E_2PE_3C Kristalle der Komponente C.

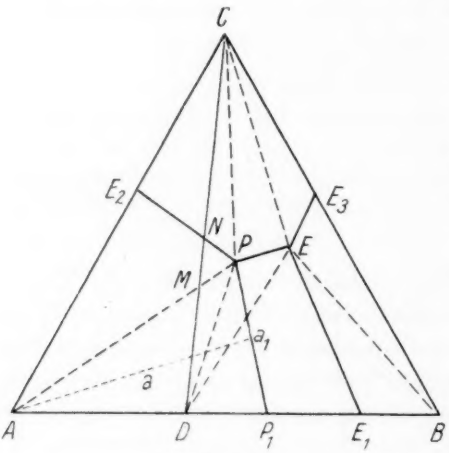


Fig. 1.

Zur Erklärung des Kristallisationsvorganges verbinden wir den peritektischen Punkt P mit den Scheitelpunkten A und C des Konzentrationsdreiecks, sowie mit Punkt D, ebenso den eutektischen Punkt E mit den Punkten C, B und D (gestrichelte Linie in Fig. 1). Aus einer Schmelze, die einem beliebigen Punkte a des Feldes AMD entspricht, kristallisiert primär die Kristallart A (erster Haltepunkt der Zeit-Abkühlungskurve). Durch das Ausscheiden von A ändert sich die Konzentration der Restschmelze in der Richtung der Geraden, die den Scheitelpunkt A mit Punkt a verbindet zur Kurve PP_1 hin. Erreicht die Restschmelze die Zusammensetzung, die dem Punkte a_1 auf der peritektischen Kurve PP_1 entspricht, so beginnt eine Reaktion der ausgeschiedenen Kristallart A mit der Komponenten B in der Restschmelze, und es beginnt die Ausscheidung der Kristallart D (zweiter Haltepunkt). Die Zusammensetzung der

Schmelze verschiebt sich dabei in der Richtung von a_1 nach P, dem peritektischen Punkte. In diesem Punkte erstarrt die Schmelze vollständig (dritter Haltepunkt).

Ein ganz ähnlicher Kristallisationsvorgang findet in den Schmelzen statt, deren Zusammensetzungen dem Felde $AMNE_2$ entsprechen, nur dass hier nach der Ausscheidung der Kristallart A die Konzentration der Restschmelze sich in der Richtung der binären eutektischen Kurve E_2P verschiebt. Während der Ausscheidung der binären eutektischen Mischung $A+C$ verändert sich die Zusammensetzung der Restschmelze nach P längs E_2P.

Die Schmelzen, deren Zusammensetzungen einem Punkte der Geraden AM entsprechen, erreichen nach der primären Kristallisation von A die Konzentration des Peritektikums, weshalb ihre Zeit-Abkühlungskurven nur zwei Haltepunkte aufweisen.

Im Felde CNE_2 kristallisiert aus den Schmelzen primär die Komponente C, wobei die Konzentration der Schmelzen sich in der Richtung der eutektischen Kurve von E_2 nach P verändert. Die vollständige Erstarrung der Schmelzen erfolgt im peritektischen Punkte P.

Wie daraus hervorgeht, scheiden sich im peritektischen Punkte gleichzeitig drei Kristallarten A, C und die Verbindung D aus.

Wendet man für diesen Punkt die modifizierte Gibbssche Phasenregel an: $s=i+1-f$, wobei $i=3$ (die Komponenten A, D und C), $f=4$ (Restschmelze und die Kristallarten A, C und D) darstellt, so erhält man: $s=3+1-4=0$; also in diesem Punkt ist die Zahl der Freiheitsgrade gleich Null, der peritektische Haltepunkt der Zeit-Abkühlungskurven aller Gemische fällt auf die gleiche Temperatur. Im Raumdiagramm bilden die peritektischen Haltepunkte eine Fläche der peritektischen Kristallisation.

Die Erstarrungskurven der Schmelzen, deren Zusammensetzung dem Felde DCP entspricht, weisen vier Haltepunkte auf, denn nach der Ausscheidung der peritektischen Mischung verbleibt eine Restschmelze von der Zusammensetzung des Eutektikums; seine Kristallisation verursacht den vierten Haltepunkt auf den Zeit-Abkühlungskurven. In diesen Schmelzen treten zwei horizontale Flächen, der eutektischen und der peritektischen Kristallisation, auf. Das Auftreten der letzteren beschränkt sich auf das Gebiet $ADPC$.

Kompliziert ist der Kristallisationsvorgang in den Schmelzen, die dem Felde DPP_1 entsprechen; ihre Zeit-Abkühlungskurven weisen fünf Haltepunkte auf.

Der erste Haltepunkt entspricht der Kristallisation der reinen Komponenten A aus der Schmelze; die Kristallart A befindet sich im Gleichgewicht mit der Schmelze, während der Ausscheidung von A verschiebt sich die Zusammensetzung der Restschmelze in der Richtung der Kurve P_1P.

Der Wärmeeffekt der Reaktion von ausgeschiedenen Kristallen A mit der Restschmelze zu der Verbindung D bewirkt den zweiten Haltepunkt. Durch die Ausscheidung der Kristallart D ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze längs der Kurve P_1P; die Kristallarten D und A befinden sich im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Die Erstarrungskurven weisen keinen peritektischen Haltepunkt auf. Der dritte Haltepunkt entspricht der Ausscheidung der Kristallart D aus der Schmelze. Die ganze Menge der vorher ausgeschiedenen Kristallart A hat sich nun mit geschmolzenem B zu der Verbindung D verbunden, und mit der Schmelze im Gleichgewicht befindet sich nur die Kristallart D.

Der vierte Haltepunkt entspricht der eutektischen Kristallisation der Komponenten C und der Verbindung D (Kurve PE).

Wenn endlich die Restschmelze die Konzentration des eutektischen Punktes E erreicht, erfolgt die Kristallisation des Eutektikums $B+C+D$, die den fünften Haltepunkt der Zeit-Abkühlungskurve verursacht. In diesem Punkte scheiden sich, ebenso wie im peritektischen Punkte, drei Kristallarten aus, es ist also kein Freiheitsgrad vorhanden; die vollständige Erstarrung der Schmelze erfolgt bei konstanter Temperatur.

Der Kristallisationsvorgang in den Schmelzen, die den Feldern $CPEE_3$, P_1PEE_1 und E_1EE_3B entsprechen, verläuft ähnlich wie in den Schmelzen des Feldes CE_2N mit dem Unterschied, dass der dritte Haltepunkt durch die peritektische Kristallisation verursacht ist.

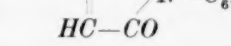
Die eutektische Kurve E_2P sowie die Kurve P_1P weisen ein Temperaturgefälle in der Richtung des peritektischen Punktes P auf; die Temperatur fällt weiter mit der eutektischen Kurve PE nach E und darin besteht der Unterschied zwischen Peritektikum und Eutektikum.

Versuchsteil.

Zu den Untersuchungen wurden folgende Substanzen benutzt:

Harnstoff $CO(NH_2)_2$ Schmelzpunkt 132°[1],

Urethan $CO(NH_2)(O{-}C_2H_5)$ Schmelzpunkt 49° bis 50°[2],

Antipyrin  Schmelzpunkt 113°[3].

Die Reinheit der Substanzen wurde durch Ermittlung ihres Schmelzpunktes geprüft, wobei man die folgenden Schmelztemperaturen erhielt: Harnstoff 132·0°, Urethan 50·0°, Antipyrin 112·0°.

Da die erhaltenen Schmelzpunkte mit denen der Literatur übereinstimmen, konnten die Substanzen zu den Untersuchungen verwendet werden.

Die Zweistoffsysteme, deren Diagramme die Seiten des Konzentrationsdreiecks bilden, weisen folgende Punkte auf: 1. System Antipyrin—Urethan, ein Eutektikum bei der Konzentration 39·0 Gewichtsproz. Antipyrin und der Temperatur 32·0°. 2. Antipyrin—Harnstoff, eutektischer Punkt bei 73·0 Gewichtsproz. Antipyrin und 87·0°. 3. System Harnstoff—Urethan, ein Umwandlungspunkt bei der Temperatur 82·0° und der Konzentration 80·0 Gewichtsproz. Urethan und ein Eutektikum mit 98·0 Gewichtsproz. Urethan und der Temperatur 45·0°. In dem zuletzt genannten Zweistoffsystem tritt eine unkongruent schmelzende Verbindung auf von der Zusammensetzung 1 Mol Urethan, 1 Mol Harnstoff, also mit 40·25 Gewichtsproz. Harnstoff[4].

Die Analyse wurde durch Bestimmung der Erstarrungskurven ausgeführt.

Von 18 untersuchten Schnittdiagrammen geben wir hier nur einige an, und zwar diejenigen, die den Kristallisationsvorgang im Dreistoffsystem am besten erläutern könnten.

---

[1]) Ljubawin, Ber. dtsch. chem. Ges. **3** (1870) 305. [2]) Creath, Ber. dtsch. chem. Ges. 8 (1875) 384. [3]) Krafft und Weilanat, Ber. dtsch. chem. Ges. **29** (1896) 2241. [4]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Bull. Soc. chim. France **53** (1933) 1168.

Serie 1 mit konstant 15 %iger Konzentration Antipyrin.

Das Diagramm dieser Serie ist in Fig. 2 dargestellt. Die Kurve der ersten Haltepunkte besteht, wie man aus der Zeichnung sieht, aus drei Ästen, die der Kristallisation von drei Kristallarten entsprechen. Längs der Kurve Au_1 kristallisiert Harnstoff. Im Punkte u_1 (Umwandlungspunkt) mit der Zusammensetzung 19·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 66·0 Gewichtsproz. Urethan, 15·0 Gewichtsproz. Antipyrin bei der Temperatur 77·0° beginnt der ausgeschiedene Harnstoff mit geschmolzenem Urethan (der Restschmelze) zu reagieren, und es entsteht eine Verbindung. Der Ast u_1e_1 entspricht der Kristallisation der Verbindung 1 Mol Harnstoff : 1 Mol Urethan. Längs des Astes e_1B kristallisiert Urethan. Im Punkte e_1, dem Schnittpunkte der Kurven u_1e_1 und e_1B, scheidet sich aus der Schmelze die eutektische Mischung der Verbindung und Urethan aus. Punkt e_1 entspricht der Konzentration 2·5 % Harnstoff, 15·0 % Antipyrin und 82·5 % Urethan. Sein Schmelzpunkt beträgt 39·0°.

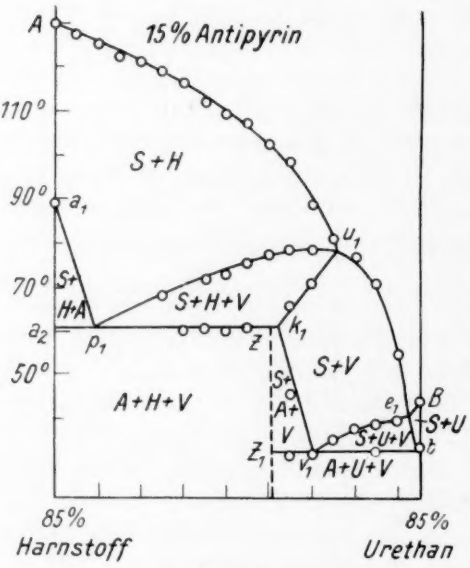


Fig. 2.

Der zweite Haltepunkt der Abkühlungskurven aller Mischungen, die 0 bis 10 % Urethan enthalten, wird durch die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung Harnstoff—Antipyrin bewirkt (Kurve a_1p_1). Bei der Konzentration 10·0 % Urethan, 75·0 % Harnstoff und 15·0 % Antipyrin (Punkt p_1) berührt die Kurve a_1p_1 die peritektische Gerade a_2k_1. In diesem Punkte bei der konstanten Temperatur 59·0° (peritektische Temperatur), kristallisieren aus der Schmelze gleichzeitig drei Kristallarten: Harnstoff, Verbindung und Antipyrin.

Der zweite Haltepunkt der Erstarrungskurven von Schmelzen des Konzentrationsintervalles, 10 bis 51 % Urethan, entsteht durch das Freiwerden von Reaktionswärme während der Reaktion des auskristallisierten Harnstoffes mit dem Urethan der Restschmelze. Dieser

Haltepunkt findet längs der Kurve $u_1 p_1$ statt. Als Produkt dieser Reaktion werden aus der Schmelze Kristalle der Verbindung ausgeschieden. In diesem Konzentrationsgebiet erstarren die Schmelzen in der peritektischen Temperatur.

Der letzte Haltepunkt in den Schmelzen mit 51 bis 52 % Urethan wird durch die Kristallisation der ternären eutektischen Mischung verursacht. In diesem Konzentrationsgebiet liegt die peritektische Gerade über der eutektischen.

Die Zeit-Abkühlungskurven der Schmelzen mit 52 bis 66 % Urethan weisen keinen peritektischen Haltepunkt mehr auf. Der dritte Haltepunkt entsteht in ihnen, wenn die Reaktion von Harnstoff und Urethan beendet ist und sich gleichzeitig Kristalle der Verbindung ausscheiden. Dieser Haltepunkt findet längs der Kurve $u_1 k_1$ statt. Punkt k_1, der Schnittpunkt der Kurve $u_1 k_1$ mit der peritektischen Geraden $a_2 k_1$, begrenzt das Auftreten der peritektischen Fläche.

In diesem Gebiet weisen die Erstarrungskurven noch zwei Haltepunkte auf: Längs der Kurve $k_1 v_1$-Kristallisation der binären eutektischen Mischung: Verbindung—Antipyrin. Punkt v_1 der Zusammensetzung 25 % Harnstoff, 15 % Antipyrin und 60 % Urethan befindet sich auf der eutektischen Geraden $z_1 b$. In diesem Punkte kristallisiert also die ternäre eutektische Mischung (letzter Haltepunkt der Erstarrungskurve). Der Schmelzpunkt des ternären Eutektikums beträgt 31·0°.

Längs der Kurve $e_1 v_1$ kristallisiert die binäre eutektische Mischung: Verbindung—Antipyrin, längs der Kurve $e_1 b$ die eutektische Mischung: Verbindung—Urethan.

Tabelle 1.

Nr. der Schmelze	Gewichtsprozente			Haltepunkte der Erstarrungskurve				
	Harnstoff	Urethan	Antipyrin	I	II	III	IV	V
1	80·0	5·0	15·0	125·0°	—	—	—	—
2	75·0	10·0	15·0	123·0°	—	—	—	—
3	70·0	15·0	15·0	120·2°	—	—	—	—
4	65·0	20·0	15·0	119·0°	—	—	—	—
5	60·0	25·0	15·0	117·2°	66·2°	—	—	—
6	55·0	30·0	15·0	114·2°	—	58·2°	—	—
7	50·0	35·0	15·0	110·0°	69·7°	59·0°	—	—
8	45·0	40·0	15·0	107·0°	71·0°	58·5°	—	—
9	40·0	45·0	15·0	105·0°	73·5°	59·0°	—	—
10	35·0	50·0	15·0	100·5°	75·2°	—	—	—
11	30·0	55·0	15·0	96·7°	76·5°	64·0°	44·0°	30·0°
12	25·0	60·0	15·0	87·2°	76·7°	68·7°	—	30·2°
13	20·0	65·0	15·0	79·0°	—	—	33·2°	—
14	15·0	70·0	15·0	75·0°	—	—	36·0°	—
15	10·0	75·0	15·0	68·7°	—	—	37·2°	31·0°
16	5·0	80·0	15·0	53·0°	—	—	38·0°	—

Die Kurven teilen das Diagramm in eine Anzahl von Feldern, in denen folgende Gleichgewichtsverhältnisse herrschen:

Feld $Aa_1p_1u_1$: Kristalle von Harnstoff im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Feld $a_1a_2p_1$: Kristalle von Harnstoff und Antipyrin im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Feld $p_1u_1k_1$: Kristalle von Harnstoff und Verbindung im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Feld unter a_2z: Kristalle von Harnstoff, Antipyrin und Verbindung.

Feld $u_1k_1v_1e_1$: Kristalle der Verbindung im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Feld $z_1k_1v_1$: Kristalle der Verbindung und Antipyrin im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Feld e_1v_1b: Kristalle der Verbindung und Urethan im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Feld Be_1b: Kristalle von Urethan im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Feld unter z_1b: Kristalle von Urethan, Antipyrin und Verbindung.

Die Daten zu den einzelnen Mischungen dieser Serie sind in Tabelle 1 angegeben.

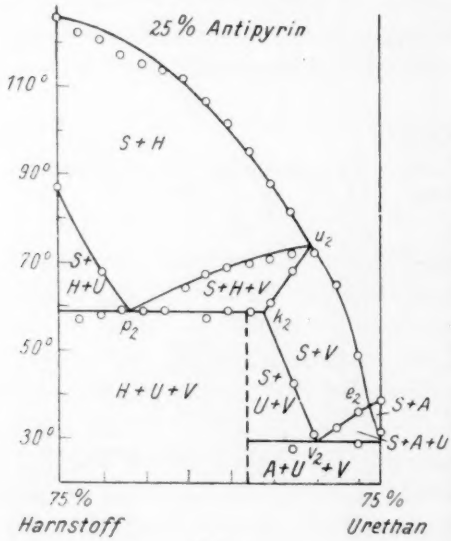


Fig. 3.

Serie 2 mit der konstanten Konzentration 25·0 % Antipyrin (Tabelle 2).

Der Kristallisationsvorgang in den Schmelzen dieser Serie findet ähnlich wie in Serie 1 statt. In der Kurve der primären Kristallisation tritt der Umwandlungspunkt (u_2, Fig. 3) in der Temperatur 73·5° und mit der Konzentration 17·0 % Harnstoff, 25·0 % Antipyrin und 58·0 % Urethan auf, sowie ein Schnittpunkt (e_2) der Kristallisationskurven der Verbindung und der Kristallart Urethan. Diesem Schnittpunkt entspricht die Zusammensetzung

2·5% Harnstoff, 25·0% Antipyrin und 72·5% Urethan und die Temperatur 35·6°.

Die Kurve der binären eutektischen Kristallisation von Harnstoff und Antipyrin schneidet die peritektische Gerade bei der Konzentration 59·0% Harnstoff, 25·0% Antipyrin und 16·0% Urethan (Punkt p_2).

Das Gebiet des peritektischen Haltepunktes in den Zeit-Abkühlungskurven endet bei der Konzentration 27·0% Harnstoff, 25·0% Antipyrin und 48·0% Urethan.

Tabelle 2.

Nr. der Schmelze	Gewichtsprozente Harnstoff	Urethan	Antipyrin	Haltepunkte der Erstarrungskurve I	II	III	IV	V
1	70·0	5·0	25·0	122·0°	—	57·0°	—	—
2	65·0	10·0	25·0	120·2°	67·5°	57·7°	—	—
3	60·0	15·0	25·0	116·7°	—	59·0°	—	—
4	55·0	20·0	25·0	114·7°	—	58·7°	—	—
5	50·0	25·0	25·0	113·2°	—	59·0°	—	—
6	45·0	30·0	25·0	111·5°	64·0°	—	—	—
7	40·0	35·0	25·0	106·2°	67·2°	57·0°	—	—
8	35·0	40·0	25·0	101·5°	69·0°	59·0°	—	—
9	30·0	45·0	25·0	95·0°	69·7°	59·0°	—	—
10	25·0	50·0	25·0	87·5°	70·5°	60·5°	—	—
11	20·0	55·0	25·0	81·2°	71·7°	68·0°	42·5°	28·0°
12	15·0	60·0	25·0	72·0°	—	—	31·0°	—
13	10·0	65·0	25·0	65·0°	—	—	32·5°	—
14	5·0	70·0	25·0	49·0°	—	—	36·0°	29·0°

Der Schnittpunkt (v_2) der beiden Kurven der binären eutektischen Kristallisation, und zwar: der eutektischen Mischung: Verbindung—Antipyrin und: Verbindung—Urethan, mit der eutektischen Geraden findet bei der Zusammensetzung 14·0% Harnstoff, 25·0% Antipyrin und 61·0% Urethan statt.

Serie 3 mit der konstanten Konzentration 45·0% Antipyrin (Tabelle 3).

Analog wie in Serie 1 und 2 geben wir hier die folgenden Punkte an:

Umwandlungspunkt (u_3, Fig. 4) auf der Kurve der primären Kristallisation mit der Temperatur 63·2° und

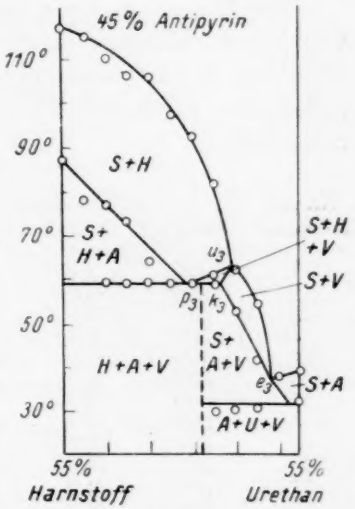


Fig. 4.

der Konzentration 16·0% Harnstoff, 45·0% Antipyrin und 39·0% Urethan.

Schnittpunkt (e_3) der Kristallisationskurve der Verbindung mit der Kristallisationskurve von Antipyrin. Punkt e_3 weist die Zusammensetzung 7·0% Harnstoff, 45·0% Antipyrin und 48·0% Urethan und die Temperatur 37·0° auf.

Der Schnittpunkt p_3 der Kurve der binären eutektischen Kristallisation von Harnstoff—Antipyrin erfolgt bei 26·0% Harnstoff, 45·0% Antipyrin und 29·0% Urethan. Das Gebiet der peritektischen Geraden reicht bis 18·0% Harnstoff, 45·0% Antipyrin und 37·0% Urethan.

Tabelle 3.

Nr. der Schmelze	Gewichtsprozente Harnstoff	Urethan	Antipyrin	Haltepunkte der Erstarrungskurve I	II	III	IV	V
1	50·0	5·0	45·0	116·0°	78·0°	—	—	—
2	45·0	10·0	45·0	110·0°	76·7°	59·0°	—	—
3	40·0	15·0	45·0	106·0°	72·7°	59·0°	—	—
4	35·0	20·0	45·0	105·5°	64·0°	59·0°	—	—
5	30·0	25·0	45·0	97·0°	—	59·0°	—	—
6	25·0	30·0	45·0	92·0°	—	59·0°	—	—
7	20·0	35·0	45·0	81·5°	60·7°	58·0°	—	29·5°
8	15·0	40·0	45·0	62·0°	—	—	52·2°	30·0°
9	10·0	45·0	45·0	54·0°	—	—	41·2°	31·0°
10	5·0	50·0	45·0	37·7°	—	—	—	—

Serie 4 mit konstant 30·0% Harnstoff.

Das Diagramm dieser Serie, wie es aus Fig. 8 ersichtlich ist, wird von keiner charakteristischen Kurve im Konzentrationsdreieck geschnitten, deshalb weist die Kurve der primären Kristallisation eine einheitliche Linie auf, die der Ausscheidung von reinem Harnstoff entspricht.

Tabelle 4.

Nr. der Schmelze	Gewichtsprozente Harnstoff	Urethan	Antipyrin	Haltepunkte der Erstarrungskurve I	II	III	IV	V
1	30·0	5·0	65·0	95·7°	82·5°	—	—	—
2	30·0	10·0	60·0	98·2°	76·5°	—	—	—
3	30·0	15·0	55·0	98·7°	72·0°	59·0°	—	—
4	30·0	20·0	50·0	100·0°	68·0°	59·0°	—	—
5	30·0	25·0	45·0	98·0°	—	—	—	—
6	30·0	30·0	40·0	98·0°	—	—	—	—
7	30·0	35·0	35·0	97·8°	62·7°	59·0°	—	—
8	30·0	40·0	30·0	97·0°	—	—	—	—
9	30·0	45·0	25·0	97·0°	70·0°	—	—	—
10	30·0	50·0	20·0	97·2°	73·7°	59·0°	—	—
11	30·0	55·0	15·0	96·0°	76·2°	63·7°	44·5°	30·0°
12	30·0	60·0	10·0	95·2°	78·0°	—	35·2°	—
13	30·0	65·0	5·0	94·2°	80·5°	—	42·0°	—

Die Kurve der sekundären Kristallisation besteht aus zwei Ästen; der Ast ap_4 entspricht der Kristallisation der binären eutektischen Mischung: Harnstoff—Antipyrin; Ast p_4b ist die Kurve, längs welcher die Umwandlung erfolgt. Der Schnittpunkt p_4 dieser beiden Äste und zugleich mit der peritektischen Geraden weist die Zusammensetzung 43·0% Antipyrin, 30·0% Harnstoff und 27·0% Urethan auf.

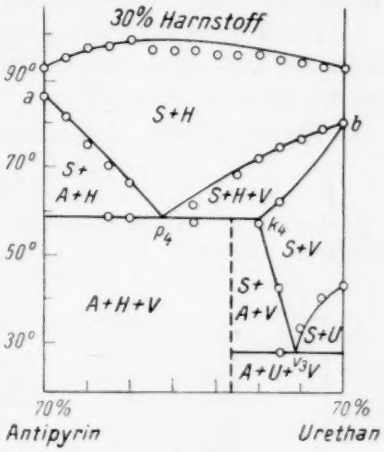


Fig. 5.

Die peritektische Gerade reicht von 0 bis 49·0% Urethan und weist die Temperatur 59·0° auf. Von Punkt k_4 (Fig. 5) an tritt als dritter Haltepunkt der Zeit-Abkühlungskurve das Ende der Reaktion auf, die Ausscheidung der Verbindung (Kurve k_4b).

Die vierten Haltepunkte bilden eine Kurve, die aus zwei Ästen besteht: k_4v_3 die Kurve der binären eutektischen Kristallisation: Verbindung—Urethan. Die beiden Kurven schneiden sich in Punkt v_3, dem die Konzentration 12·0% Antipyrin, 30·0% Harnstoff und 58·0% Urethan entspricht.

Die Daten dieser Serie sind in Tabelle 4 angegeben.

Serie 5 mit konstant 10·0% Harnstoff (Fig. 6, Tabelle 5).

Die beiden Kurven der primären Kristallisation schneiden sich in der Temperatur 50·5° bei der Zusammensetzung 47·0% Antipyrin, 10·0% Harnstoff und 43·0% Urethan (Punkt e_5).

Die peritektische Gerade weist die Temperatur 59·0° auf und reicht von 0 bis 23·0% Urethan (Punkt k_5).

Der Schnittpunkt der Kurven primärer Kristalli-

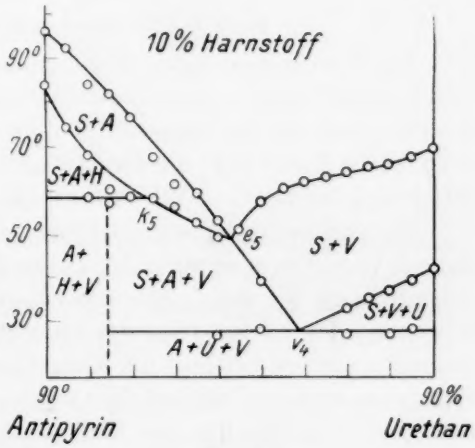


Fig. 6.

sation in dieser Serie fällt auf die Kurve PE (Fig. 8), längs dieser kristallisiert die binäre eutektische Mischung: Verbindung—Antipyrin. Die Temperatur des Schnittpunktes liegt unter dem peritektischen Punkt (59·0°), das beweist, dass die Temperatur längs der Kurve PE in der Richtung des ternären Eutektikums E fällt.

Die Kurven der vierten Haltepunkte schneiden sich in Punkt v_4, dem die Zusammensetzung 30·0% Antipyrin, 10·0% Harnstoff und 60·0% Urethan entspricht.

Die eutektische Gerade weist die Temperatur 31·0° auf.

Tabelle 5.

Nr. der Schmelze	Gewichtsprozente Harnstoff	Urethan	Antipyrin	Haltepunkte der Erstarrungskurve I	II	III	IV	V
1	10·0	5·0	85·0	95·0°	77·2°		—	—
2	10·0	10·0	80·0	87·0°	70·7°	59·0°	—	—
3	10·0	15·0	75·0	84·5°	63·0°	58·7°	—	—
4	10·0	20·0	70·0	79·2°	—	59·0°	—	—
5	10·0	25·0	65·0	70·5°	—	58·7°	—	—
6	10·0	30·0	60·0	64·0°	—	55·2°	—	—
7	10·0	35·0	55·0	62·0°	—	52·0°	—	—
8	10·0	40·0	50·0	55·7°	—	—	—	29·5°
9	10·0	45·0	45·0	54·0°	—	—	—	—
10	10·0	50·0	40·0	60·2°	—	—	42·0°	31·0°
11	10·0	55·0	35·0	63·2°	—	—	—	—
12	10·0	60·0	30·0	64·7°	—	—	—	—
13	10·0	65·0	25·0	66·0°	—	—	—	—
14	10·0	70·0	20·0	67·0°	—	—	35·5°	—
15	10·0	75·0	15·0	68·2°	—	—	38·0°	—
16	10·0	80·0	10·0	68·7°	—	—	40·0°	—
17	10·0	85·0	5·0	70·2°	—	—	42·5°	—

Serie 6 mit konstant 20·0% Urethan.

Die Kurven der ersten Haltepunkte schneiden sich in der Temperatur 72·5° und bei der Zusammensetzung 61·0% Antipyrin, 20·0% Urethan und 19·0% Harnstoff (Punkt e_6, Fig. 7). Der Schnittpunkt fällt auf die Kurve E_2P, die der Kristallisation der binären eutektischen Mischung: Harnstoff—Antipyrin entspricht.

Die zweiten Haltepunkte der Erstarrungskurven bilden eine Kurve, die aus drei Ästen besteht: Längs des Astes k_6p_5 und e_6p_5 erfolgt die Ausscheidung der eutektischen Mischung: Antipyrin—Harnstoff; Ast ap_5 entspricht der Reaktion des auskristallisierten Harnstoffes mit der Restschmelze; es entsteht die Verbindung. Der Schnittpunkt p_5 des Astes e_6p_5 und ap_5 fällt auf die Gerade, die den Scheitelpunkt (Harnstoff) mit dem peritektischen Punkt verbindet. Die Konzentration von p_5 beträgt 31·0% Antipyrin, 20·0% Urethan und 49·0% Harnstoff.

Tabelle 6.

Nr. der Schmelze	Gewichtsprozente Harnstoff	Urethan	Antipyrin	Haltepunkte der Erstarrungskurve I	II	III	IV	V
1	5·0	20·0	75·0	82·7°	—	—	50·5°	—
2	10·0	20·0	70·0	80·0°	60·0°	—	—	—
3	15·0	20·0	65·0	73·7°	63·2°	—	—	—
4	20·0	20·0	60·0	80·5°	72·0°	—	—	—
5	25·0	20·0	55·0	96·0°	—	—	—	—
6	30·0	20·0	50·0	99·7°	67·7°	59·0°	—	—
7	35·0	20·0	45·0	105·7°	68·0°	59·0°	—	—
8	40·0	20·0	40·0	109·5°	66·0°		—	—
9	45·0	20·0	35·0	109·0°	—	54·2°	—	—
10	50·0	20·0	30·0	112·0°	—	55·0°	—	—
11	55·0	20·0	25·0	115·0°	—	59·0°	—	—
12	60·0	20·0	20·0	115·7°	—	—	—	—
13	65·0	20·0	15·0	119·0°	—	—	—	—
14	70·0	20·0	10·0	118·0°	—	—	—	—
15	75·0	20·0	5·0	120·7°	—	—	—	—

Die dritten Haltepunkte in den Schmelzen mit 0 bis 73·0 % Antipyrin weisen die Temperatur 59·0° auf und bilden die peritektische Gerade.

Die vierten Haltepunkte in den Erstarrungskurven bilden eine räumliche Kurve, die der Kristallisation der binären eutektischen Mischung: Urethan—Antipyrin entspricht (Kurve $k_6 b$).

Der fünfte Haltepunkt in 31·0° wird durch die ternäre eutektische Kristallisation bewirkt.

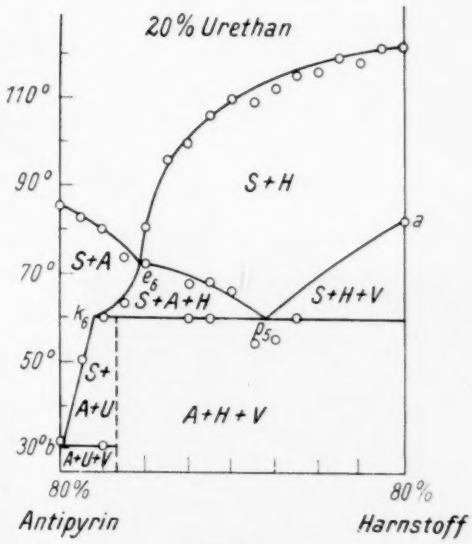


Fig. 7.

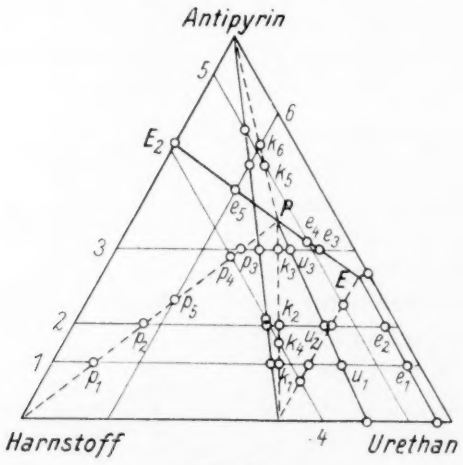
Überträgt man die Daten der oben angegebenen Schnittdiagramme in das Konzentrationsdreieck, so erhält man das Diagramm des untersuchten Systems. Die Knicke in den Kurven der primären Kristallisation der einzelnen Schnitte bestimmen die Richtung der räumlichen eutektischen Kurven (Punkte e_1, e_2, e_3, e_4 und e_5) sowie die peritektische Kurve (Punkte u_1, u_2 und u_3).

Die Schnittpunkte der Kurven sekundärer Kristallisation liegen auf der Geraden, die den peritektischen Punkt mit dem Scheitelpunkt (Harnstoff) verbindet (Punkte p_1, p_2, p_3, p_4 und p_5).

Die Gerade, die den Scheitelpunkt „Antipyrin" mit Punkt D verbindet (D entspricht der Zusammensetzung der Verbindung im System Harnstoff—Urethan), ist die Grenze der peritektischen Geraden. In den einzelnen Diagrammen liegen auf dieser Geraden die Punkte k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 und k_6.

Die beiden Geraden begrenzen, wie schon im theoretischen Teil ausgeführt wurde, das Gebiet, in dem der peritektische Haltepunkt auftritt.

Die Schnittpunkte der Kurven, welche die vierten Haltepunkte miteinander verbinden, fallen auf die Gerade, die Punkt D (Konzen-



Eig. 8.

tration der Verbindung im System Harnstoff—Urethan) mit dem ternären Eutektikum E verbindet; dadurch wird Punkt E bestimmt (Punkte v_1, v_2, v_3 und v_4).

So erhält man das Konzentrationsdreieck, das ein Peritektikum mit der Schmelztemperatur 59·0° und der Zusammensetzung 32·5% Urethan, 15·0% Harnstoff und 52·5% Antipyrin aufweist, und ein ternäres Eutektikum mit der Schmelztemperatur 31·0° und der Zusammensetzung 60·0% Urethan, 2·5% Harnstoff und 37·5% Antipyrin.

Fig. 9 stellt das Schmelzdiagramm des untersuchten Systems dar. Die Seiten des Dreiecks werden von den Diagrammen der Zweistoffsysteme gebildet. Punkte des Konzentrationsdreiecks, die den Mischungen von gleicher Schmelztemperatur entsprechen, sind durch dünn eingezeichnete Kurven miteinander verbunden.

Das Raumdiagramm des Systems ist in Fig. 10 dargestellt.

Ausser der thermischen Analyse wurden für einige Schmelzen mikroskopische Untersuchungen bei gekreuzten Nicols ausgeführt. Antipyrin weist unter dem Mikroskop gedrillte Sphärolite auf (Fig. 11); Harnstoff (Fig. 12) und Urethan (Fig. 13) bilden lange Nadeln. Fig. 14

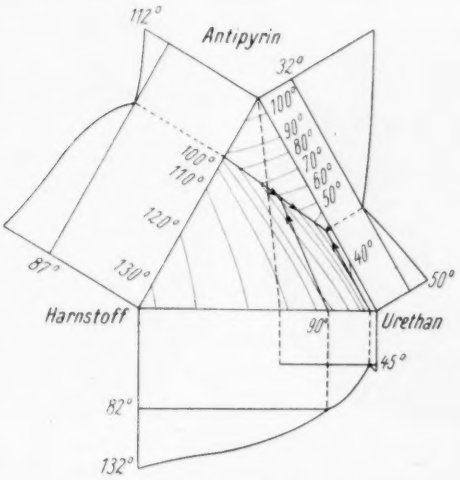


Fig. 9.

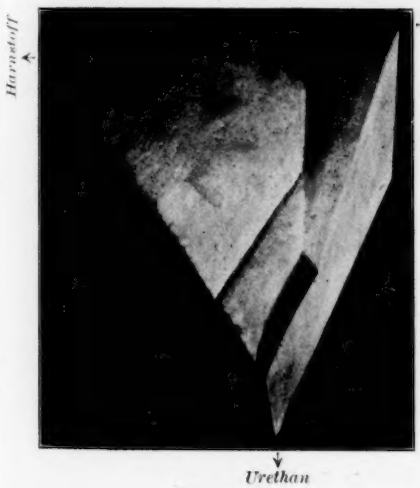


Fig. 10.

Fig. 11.

stellt die peritektische Mischung dar. Man sieht grössere Plättchen Antipyrin mit aufgelagerten kleinen Harnstoff- und Verbindungskriställchen. Die eutektische Mischung (Fig. 15) besteht aus Kri-

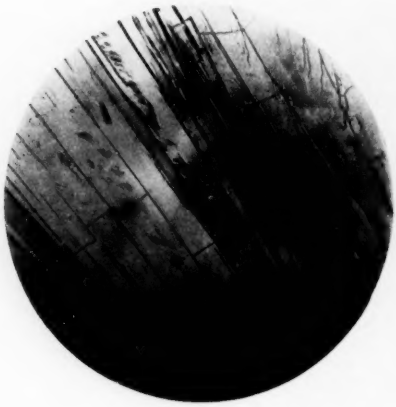


Fig. 12.

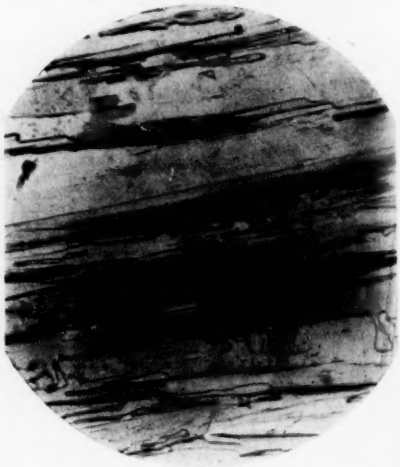


Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

stallen von Urethan und Antipyrin. Kristalle der Verbindung, deren Konzentration im Eutektikum gering ist, konnten unter dem Mikroskop nicht festgestellt werden.

Poznań, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität.
November 1934.

Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. V.

Einige ergänzende Untersuchungen über Peptisation durch isomorphe Ionen.

Von

H. R. Kruyt und H. A. Cysouw.

(Eingegangen am 8. 12. 34.)

Silberjodidsole werden tatsächlich durch isomorphe Anionen peptisiert; eine vorübergehende Fällung von leichter löslichen Silberhalogeniden trübt die Erscheinungen nicht. Eine derartige zeitweise Fällung tritt aber wohl ein bei Zusatz von viel Phosphat- bzw. Oxalation. Halogensubstituierte organische Anionen vermögen keine Doppelschicht an Silberjodid aufzubauen. Zur direkten Peptisation von niedergeschlagenem Silberjodid ist nur das Jodidion imstande.

Bei einer ausgedehnten Untersuchung über die Möglichkeit Sole zu peptisieren, nicht mit dem eigenen Ion sondern mit einem anderen, wie sie den Gegenstand der Untersuchung in dem ersten Artikel unter obigem Titel[1]) bildete, sind wir auf einige Fragen gestossen, die in der genannten Untersuchung nicht völlig zur Lösung gebracht wurden. In der Mitteilung VI der vorliegenden Reihe hoffen wir das ausführlichere Material mitteilen zu können, hier beschränken wir uns hauptsächlich auf die Aufklärung von zwei vorläufigen Fragen.

A. Ist das isomorphe Ion wirklich der Peptisator?

Die Untersuchung in der ersten Abhandlung der vorliegenden Reihe wurde mit Silberjodid und nicht mit einem anderen Silberhalogenid ausgeführt, weil Silberjodid das Silberhalogenid mit dem kleinsten Löslichkeitsprodukt ist. Der Gedankengang war folgender: Fügt man 10 mMol Silbernitrat, 10 mMol Kaliumchlorid und 1 mMol Kaliumjodid zusammen, so wird der Endzustand nicht sein: 10 mMol kolloid disperses Silberchlorid, peptisiert durch 1 mMol Kaliumjodid; weil Silberjodid ein viel kleineres Löslichkeitsprodukt besitzt als Silberchlorid, wird sich praktisch 1 mMol Silberjodid neben 9 mMol Silberchlorid bilden, und 1 mMol Kaliumchlorid bleibt als Peptisator des größtenteils aus Silberchlorid bestehenden Kolloids übrig. Es findet also viel eher eine Peptisation durch das eigene Ion, nicht

[1]) Kruyt, H. R. und v. d. Willigen, P. C., Festband Haber, Z. physik. Chem. **139** (1928) 53.

durch das isomorphe Ion statt. Fügt man aber 10 mMol Silbernitrat und 10 mMol Kaliumjodid in Gegenwart von 1 mMol Kaliumchlorid zusammen, so kann die Tatsache, dass ein stabiles Sol entsteht, zu der Schlussfolgerung führen, dass das Chloridion imstande ist das Silberjodid zu peptisieren.

Dennoch kann Zweifel an der Richtigkeit dieses Gedankenganges entstehen. Derselbe kann richtig sein für Endgleichgewichte, es steht aber von vornherein nicht fest, dass der am wenigsten lösliche Stoff sich auch wirklich zuerst bildet. Die Möglichkeit muss betrachtet werden, dass doch Silberchlorid entsteht, das Mischkristalle mit Silberjodid bildet, und dass also doch noch eine dem gebildeten Silberchlorid äquivalente Menge Kaliumjodid zur Peptisation verfügbar bleiben wird. Zwar wird schliesslich eine Umsetzung $AgCl + KJ = AgJ + KCl$ stattfinden müssen, aber eine derartige Reaktion, an der feste Stoffe teilnehmen, wird vielleicht sehr langsam verlaufen können und die Peptisation durch isomorphe Ionen wird somit vorgetäuscht gewesen sein können.

Obwohl wir gleich unter B sehen werden, dass derartige Dinge tatsächlich vorübergehend wohl eintreten können, glückte es uns eindeutig zu beweisen, dass wir in Fällen, wie sie in der zitierten Abhandlung veröffentlicht sind, es ganz sicher mit Peptisation durch das isomorphe Ion zu tun haben.

Gibt man zusammen: 1 Liter Silbernitratlösung, die 21 mMol enthält, 1 Liter Kaliumchloridlösung und 100 cm^3 Kaliumjodidlösung, die beide ebenfalls 21 mMol im Liter enthalten, so entsteht ein hellgelb gefärbtes Sol. Die intermicellare Flüssigkeit wurde nun mittels eines Kollodiumfilters von den Teilchen geschieden und dann auf 10 cm^3 eingedampft. Hierin war, wie sich zeigte, kein Jodid vorhanden, wohl aber Chlorid.

Ein gleicher Versuch wurde nun mit 1 Liter Silbernitratlösung, 1 Liter Kaliumjodidlösung und 100 cm^3 Kaliumchloridlösung ausgeführt. Das jetzt eigelbe Sol wurde wieder einer Ultrafiltration unterworfen und das Ultrafiltrat auf 10 cm^3 eingedampft. Wieder war Jodid abwesend, Chlorid nachweisbar.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass in dem Falle, in welchem das am wenigsten lösliche Salz die dispergierte Phase ist, die Peptisation nicht durch das eigene, sondern durch das isomorphe Ion erfolgt.

B. Scheinbare Peptisation durch nichtisomorphe Ionen.

In der oben zitierten I. Mitteilung von H. R. KRUYT und P. C. v. D. WILLIGEN wurde bereits erwähnt, dass man bei Zusatz eines Phosphates in nicht zu kleiner Menge zu den äquivalenten Silber- und Jodidlösungen eine vorübergehende aber sehr deutliche Peptisation feststellen kann (S. 58 der zitierten Abhandlung). Es entstand daraus die Vermutung, dass bei Anwesenheit von ziemlich viel Phosphation sich in erster Linie ein wenig Silberphosphat bilden und somit eine demselben äquivalente Menge Jodidion zur Peptisation verfügbar bleiben wird. Wir haben hierüber auf folgende Weise Sicherheit erhalten.

Folgende Lösungen wurden gemischt:

500 cm^3 Silbernitrat von 30 mMol im Liter.

500 cm^3 Kaliumjodid von 30 mMol im Liter.

100 cm^3 Natriumphosphat von 20 mMol im Liter, aufgefüllt auf 500 cm^3.

Durch ein Kollodiumfilter, das wir in einem BECHHOLD-Trichter bereitet hatten, wurde das Sol einer Ultrafiltration unterworfen. Die erhaltene klare Lösung haben wir auf einem Wasserbad auf etwa 10 cm^3 eingedampft und diese konzentrierte Lösung auf Jodid geprüft. Dies erfolgte nach Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure mittels Wasserstoffsuperoxyd und einer Stärkelösung, um gegebenenfalls freiwerdende Jodspuren sichtbar zu machen. Es trat deutliche Blaufärbung ein.

Auch der Niederschlag, der auf dem Kollodiumfilter zurückgeblieben war, wurde näher untersucht. Die feste Masse wurde gründlich mit Wasser ausgewaschen, bis in der Waschflüssigkeit kein Phosphat mehr nachzuweisen war. Der Niederschlag wurde dann mit Ammoniak behandelt. Die Flüssigkeit wurde abgesogen und in ammoniakalischer Lösung auf Phosphat geprüft: mit Magnesiamixtur wurde ein deutlicher Niederschlag beobachtet. Beim Übergiessen des Niederschlages mit Ammoniak war eine sehr deutliche Farbänderung zu beobachten, die eigelbe Farbe von Silberphosphat verschwand und die blassgelbe Silberjodidfarbe blieb übrig. Wurde das Ammoniak über den Niederschlag gegossen ohne ihn darin umzuschütteln, so kam nach Absaugen der Flüssigkeit beim Loskratzen des Niederschlages die Farbe des Silberphosphates wieder zum Vorschein. Wurde der Niederschlag nun wieder mit Ammoniak behandelt, so konnte im Filtrat von neuem Phosphat nachgewiesen werden.

Hiermit ist deutlich gezeigt worden, dass bei einer grossen Konzentration an Phosphat neben Silberjodid auch wirklich Silberphosphat gebildet wird, mit als Folge davon, dass eine dem Silberphosphat äquivalente Menge Kaliumjodid unumgesetzt bleibt, die nun wieder als Peptisator arbeitet, ja sogar in der intermicellaren Flüssigkeit kann Kaliumjodid nachgewiesen werden. Wir haben den oben beschriebenen Versuch wiederholt und ein übereinstimmendes Ergebnis erhalten.

Es kommt also hier ganz darauf hinaus, dass wir Solteilchen erhalten, die in der Hauptsache aus Silberjodid bestehen, aber eine kleine Menge Silberphosphat eingeschlossen enthalten, oder eine zweite Möglichkeit ist, dass eine Mischung von zwei Solen entsteht. Dies letztere ist sehr unwahrscheinlich, denn dann würde das Sol viel schneller zugrunde gehen müssen, weil das Silberphosphat ziemlich schnell durch das freie Kaliumjodid aus der Lösung umgesetzt werden würde. Im ersten Falle findet diese Umsetzung nicht so leicht statt, weil ja das Kaliumjodid das umhüllte Silberphosphat nicht so leicht wird erreichen können.

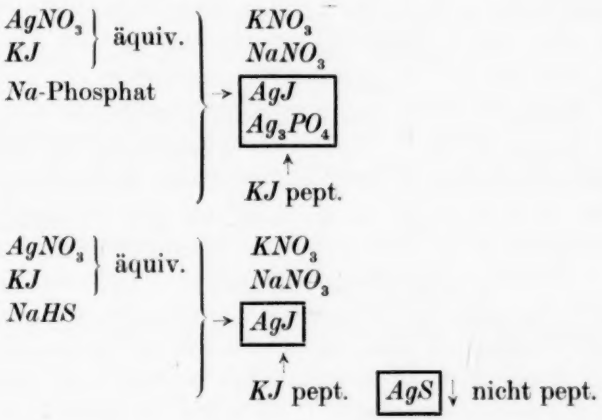
Auch Oxalat erwies sich in grösseren Konzentrationen imstande, ein Silberjodidsol zu peptisieren. Das Sol war aber viel weniger stabil als das mit Phosphat als Peptisator. Bei näherer Untersuchung erwies sich auch diese Peptisation als Folge einer Bildung von Silberoxalat neben Silberjodid. Somit entstand zuerst wieder ein Sol mit inhomogenen Solteilchen.

Silberphosphat und Silberoxalat sind leichter löslich als Silberjodid, daher ist die Konzentration des Phosphates und auch des Oxalates, die nötig ist um Peptisation zu erhalten, so gross.

Wenn wir nun an Stelle eines leichterlöslichen Silbersalzes eine weniger lösliche Silberverbindung entstehen liessen, so müsste sich zeigen, dass eine sehr kleine Konzentration (ungefähr die einer Menge, äquivalent der Menge Kaliumjodid, die zur Peptisation des Silberjodids allein nötig ist) imstande sein müsste, das Silberjodid zu peptisieren. Es zeigte sich, dass dies in der Tat auch der Fall war, denn 0·1 cm^3 Natriumhydrosulfid von 30 mMol im Liter gab mit 10 cm^3 Silbernitrat und 10 cm^3 Kaliumjodid + 9·9 cm^3 Wasser ein sehr stabiles Silberjodidsol, das monatelang haltbar blieb. Da Silberjodid und Silbersulfid keine Mischkristalle bilden können, muss die Peptisation auch hier wieder die Folge einer Bildung von Silbersulfid sein; eine Menge Kaliumjodid, äquivalent dem gebildeten Silbersulfid, kann

als Peptisator für das Silberjodid dienen. Dies wird auch noch näher durch einige weitere Beobachtungen gestützt. Die Farbe des Sols war ganz schwach braun, natürlich infolge Bildung des Silbersulfids. Nach ungefähr 1 Monat langem Stehen (währenddessen das Sol wiederholt umgeschüttelt wurde) lagen schwarze Flöckchen des Silbersulfids auf dem Boden des Flockungsglases, während die Farbe des Sols nahezu gleich der eines durch Kaliumjodid peptisierten Sols war.

Hier folgt noch ein Schema, durch das die beiden Fälle dargestellt werden.



C. Ist die Peptisation von Silberjodid durch jodhaltige organische Anionen möglich?

Die Frage wurde gestellt, ob das Ion von β-Jodpropionsäure vielleicht Veranlassung zu einer elektrischen Doppelschicht würde gegeben können, dadurch, dass das Jodatom die Stelle eines Jodions am Rande des Silberjodidgitters einnehmen würde[1]). Die Untersuchung schien in der Tat ein positives Ergebnis zu liefern, es entstanden Sole. Indes zeigte sich, dass die Säure mit Wasser Jodwasserstoff abgibt, der als Peptisator wirkt.

Vorzuziehen schien daher Parajodbenzoesäure, die keine Hydrolyse zeigt. Hiermit wurden folgende Ergebnisse erhalten.

[1]) Der eigenartige Bau des Silberjodidgitters [vgl. Strock, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 441] war uns während dieser Untersuchung noch nicht bekannt.

Versuchs-Nr.	Silbernitrat 30 mMol im Liter cm^3	Kaliumjodid 30 mMol im Liter cm^3	Parajodbenzoesaures *Na* Millimol im Liter	Wasser in cm^3	Ergebnis
1	10	10	0	10	flockt aus
2	10	10	1	9	„ „
3	10	10	2	8	teilweise peptisiert
4	10	10	3	7	„ „
5	10	10	5	5	peptisiert

Die Versuche 3 und 4 dieser Tabelle ergaben anfangs eine teilweise Lösung, Nr. 5 eine nahezu völlige. Nach 1 Tage waren 3 und 4 völlig ausgeflockt. Nr. 5 wurde sofort nach Entstehung einer Ultrafiltration durch ein Kollodiumfilter unterworfen. Im Filtrat konnte deutlich eine Spur Jodid nachgewiesen werden.

Wir haben es hier also wieder mit denselben Erscheinungen zu tun, wie wir sie unter B für das Phosphat betrachtet haben. Auch hier wurde neben dem Silberjodid eine andere unlösliche Verbindung gebildet.

Die Peptisation ist also auch hier nicht durch das Parajodbenzoat sondern durch das umgesetzte Kaliumjodid verursacht.

Bei Fortsetzung der Untersuchung ergab sich, dass eine derartige scheinbare Peptisation wohl mit einem Parajodbenzoesäuresalz aber nicht mit einem Benzoat bewerkstelligt werden kann. Die Löslichkeit von Silberbenzoat beträgt 11·62 mMol im Liter[1]). In einer besonderen Untersuchung haben wir festgestellt, dass die Löslichkeit des Silbersalzes der Jodbenzoesäure in der Tat viel geringer ist[2]), nämlich 0·15 mMol im Liter. Es ist daher verständlich, dass die unter B beschriebenen Erscheinungen viel eher mit Jodbenzoat als mit Benzoat verwirklicht werden können.

Die Tatsache, dass das Ion der Parajodbenzoesäure also zum Bau einer Doppelschicht keine Veranlassung geben kann, steht völlig in Übereinstimmung mit den Theorien, die in den Abhandlungen II, III und IV[3]) dieser Reihe entwickelt worden sind. Für den Bau einer Doppelschicht ist nötig, dass das Ion sich ungleichmässig über die beiden Phasen verteilen kann, dazu ist Isomorphie erforderlich.

---

[1]) Bosch, W., Diss., Utrecht 1931. [2]) Bezüglich der ausführlicheren Beschreibung dieser Versuche vgl. Cysouw, H. A., Diss., Utrecht 1934, S. 52 und folgende. [3]) Verwey, E. J. W. und Kruyt, H. R., Z. physik. Chem. (A) **167** (1934) 137, 149 und 312.

D. Direkte Peptisation von niedergeschlagenem Silberjodid.

Schliesslich haben wir auch versucht gut ausgewaschenes Silberjodid mit Hilfe einiger Verbindungen dadurch zu peptisieren, dass wir die Silberjodidflocken mit einer Lösung eines der Salze in einer Konzentration von etwa 1 mMol im Liter schüttelten. Die Silberjodidflocken wurden durch Zusammengeben äquivalenter Mengen Silbernitrat und Kaliumjodidlösung, Absitzenlassen der Flocken und Abgiessen der überstehenden Kaliumnitratlösung bereitet. Die Flocken wurden wiederholt mit Wasser gewaschen, dann mit Elektrolytlösung geschüttelt. Das Auswaschen der Flocken konnte in etwa 4 Stunden vor sich gehen. Wir wählten als mögliche Peptisatoren Kaliumjodid, Kaliumbromid, Kaliumchlorid, Kaliumcyanid und Ammoniak. Das Silberjodid löste sich nur beim Schütteln mit Kaliumjodid und Kaliumcyanid, und zwar spontan. Mit den übrigen Verbindungen erwies sich die Stabilisierung nicht möglich. Vermutlich ist zu dieser Kraftprobe nur das eigene Ion imstande. Der Fall mit Kaliumcyanid als peptisierendem Elektrolyten ist wahrscheinlich die Folge einer Bildung von freiem Kaliumjodid und der Fortnahme eines Teiles der Silberionen.

$$AgJ + 2KCN = KAg(CN)_2 + KJ.$$

Das freiwerdende Kaliumjodid kann dann als Peptisator wirken.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
November 1934.

Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. VI.

Peptisation durch andere Ionen als die eigenen.

Von

H. R. Kruyt und **H. A. Cysouw.**

(Eingegangen am 8. 12. 34.)

Die früher bei Silberjodid festgestellte Möglichkeit Sole zu peptisieren mit Ionen, die die Anionen aus dem Gitter isomorph ersetzen können, wird an folgenden Solen bestätigt:

$$\boxed{Cu_3[Co(CN)_6]_2}\ Fe(CN)_6^{4-} + 4\,K^+,$$

$$\boxed{HgS}\ Se^{2-} + 2\,H^+,$$

$$\boxed{AgS}\ Se^{2-} + 2\,H^+.$$

Ausserdem sind stabil:

$$\boxed{Cu_3[Fe(CN)_6]_2}\ CN^- + K^+,$$

$$\boxed{Cu_3[Co(CN)_6]_2}\ CN^- + K^+,$$

weil das CN^--Ion ein potentialbestimmendes Ion ist.

Die sogenannten peptoiden Sole nach SZILARD sind durch das eigene Ion peptisiert.

In Übereinstimmung mit der früher gegebenen Theorie zeigt sich die Möglichkeit von Solen unter genau stöchiometrischen Verhältnissen (Silberparajodbenzoat, Kupferkomplexsalze).

In den Mitteilungen I und V[1]) dieser Reihe wurde nachgewiesen, dass Silberjodid nicht nur durch Jodionen sondern auch durch Chlor-, Brom-, Cyan- und Rhodanionen peptisiert werden kann, während Nitrat-, Sulfat-, Phosphat- und andere Ionen nicht imstande waren, eine für die Kolloidstabilisierung erforderliche Doppelschicht aufzubauen. Um zu beweisen, dass diese Isomorphiebeziehung von allgemeiner Bedeutung ist, musste nachgewiesen werden, dass entsprechende Erscheinungen bei anderen Solen möglich sind. Es schien, als ob die Untersuchungen von SZILARD[2]) über „peptoide" Sole die Allgemeingültigkeit bereits bewiesen hätten; aber im Laufe der vorliegenden Untersuchung wird sich zeigen, dass diese Sole nur schein-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 53; **172** (1935) 49. [2]) SZILARD, J. Chim. physique **5** (1907) 488 und 636.

bar zu dieser Klasse gehören (vgl. Kapitel III dieser Mitteilung). Es glückte uns aber an anderen Beispielen zu zeigen, dass die Erscheinung keineswegs auf Silberjodid beschränkt ist.

I. Die komplexen Ferri-, Cobalti- und Chromicyanide.

a) $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$.

Die Sole wurden durch Mischen von 10 cm³-Lösungen, die 30 mMol Kupfersulfat bzw. 20 mMol Kaliumferricyanid im Liter enthielten[1]) und einer Lösung, die eine Anzahl Kubikzentimeter Elektrolytlösung zur Peptisation enthielt, mit Wasser auf 10 cm³ ergänzt, bereitet. So entstanden 30 cm³ Sol; die Konzentration des peptisierenden Elektrolyten ist in den Tabellen stets bezogen auf das gesamte Endvolumen angegeben. Alle im folgenden wiedergegebenen Versuchsreihen sind viele Male wiederholt worden und haben sich als vollkommen reproduzierbar erwiesen.

Tabelle 1. $Cu_3[Fe(CN)_6]$.

$K_3Fe(CN)_6$ Millimol im Liter	Ergebnis
0	flockt aus
0·03	„ „
0·05	teilweise peptisiert
0·06	„ „
0·07	„ „
0·073	„ „
0·080	peptisiert
0·087	„
0·093	„
0·100	„

Tabelle 2. $Cu_3[Fe(CN)_6]$.

$K_3Co(CN)_6$ Millimol im Liter	Ergebnis
0·007	flockt aus
0·013	„ „
0·020	„ „
0·026	„ „
0·033	„ „
0·040	teilweise peptisiert
0·046	„ „
0·053	„ „
0·060	„ „
0·066	„ „
0·073	peptisiert
0·080	„
0·086	„
0·093	„
0·100	„

Hieraus müsste man schliessen, dass ein zweites Beispiel neben Silberjodid gefunden ist. Indes muss man aber auf die Schwierigkeiten achten, die in unserer vorigen Abhandlung[2]) unter *A* angegeben sind. 1 Liter stabiles Sol aus Tabelle 2 wurde ultrafiltriert, das auf 10 cm³ eingedampfte Filtrat lieferte mit Ferrosulfat eine Blaufärbung, was

[1]) Für Einzelheiten über die Reinheit der verwendeten Stoffe, Analysenmethoden, Beurteilung der Sole und verwendete Instrumente sei verwiesen auf Cysouw, H. A., Diss., Utrecht 1934. [2]) Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 49.

Kaliumkobalticyanid nicht tut. Wir haben hier also ein Analogon zum mit Kaliumjodid peptisiertem Silberchlorid, nicht aber zum mit Kaliumchlorid peptisiertem Silberjodid.

Das Kobaltsalz ist weniger löslich als das Eisensalz und wird vorzugsweise gefällt. Es ist daher auch verständlich, dass die zur Peptisierung benötigten Mengen 0·08 mMol Kaliumferricyanid und 0·07 mMol Kaliumkobalticyanid ziemlich gleich sind.

b) $Cu_3[Co(CN)_6]_2$.

Das gesuchte Analogon muss also beim kolloiden Kobaltsalz, peptisiert mit Kaliumferricyanid, gesucht werden.

In der Tat ergibt sich dies aus Tabelle 3.

Tabelle 3. $Cu_3[Co(CN)_6]$.

$K_3Fe(CN)_6$ Millimol im Liter	Ergebnis
0	flockt aus
0·05	teilweise peptisiert
0·06	„ „
0·07	peptisiert
0·073	„
0·08	„

Ausserdem wurde versucht dieses Kolloid mit Kaliumchromicyanid zu peptisieren. Dies gelang vollständig auf die der vorigen analogen Weise; aber dieser Stoff ist niemals vollständig frei von Kaliumcyanid zu erhalten und so musste die Frage beantwortet werden, ob Kaliumcyanid vielleicht bereits peptisierend wirkt.

c) Kaliumcyanid als Peptisator.

Tatsächlich war das der Fall bei den beiden unter *a* und *b* genannten Kolloiden, wie aus den Tabellen 4 und 5 hervorgeht.

Es muss bemerkt werden, dass die zur Peptisation erforderliche Menge Kaliumcyanid 0·32 bzw. 0·42 mMol im Liter ungefähr dem für Kaliumferricyanid und Kaliumkobalticyanid äquivalent sind; teilt man sie nämlich durch 4, so erhält man 0·08 bzw. 0·10, während die Werte in den Tabellen 1, 2 und 3 0·08 bzw. 0·073 bzw. 0·07 betragen. Das Peptisierungsvermögen von Kaliumcyanid ist also nur wenig geringer.

Tabelle 4. $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$.

KCN Millimol im Liter	Ergebnis
0	flockt aus
0·08	„ „
0·12	„ „
0·14	„ „
0·16	„ „
0·18	„ „
0·20	„ „
0·22	„ „
0·24	„ „
0·26	„ „
0·28	„ „
0·30	„ „
0·32	peptisiert
0·34	„

Tabelle 5. $Cu_3[Co(CN)_6]$.

KCN Millimol im Liter	Ergebnis
0	flockt aus
0·20	„ „
0·30	„ „
0·35	teilweise peptisiert
0·40	„ „
0·42	peptisiert
0·44	„
0·46	„

d) Andere Ionen.

Zuerst erhebt sich die Frage, ob das Rhodanion dieselbe Wirkung hat wie das Cyanion. Die Antwort lautet für $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ direkt verneinend, bei keiner einzigen Konzentration von Ammoniumrhodanid entstand ein Sol. Bei $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ war das der Fall von 1·5 mMol im Liter ab. Indes wurde das Sol rot gefärbt, es musste also Ferrion durch Hydrolyse entstanden sein, also auch Cyanionen, die peptisierend gewirkt haben können.

Kaliumchlorid und Kaliumbromid bewirkten, wie zu erwarten war, bei $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ keine Peptisation. Kaliumjodid lieferte Ergebnisse, die denen mit Ammoniumrhodanid glichen: Hier hatte aber Reduktion stattgefunden, das Ultrafiltrat enthielt Jod, Cuprojodid fällt aus und Kaliumcyanid bleibt wieder zur Peptisation verfügbar. Die Erscheinung trat beim entsprechenden Kobaltkomplex nicht ein.

Da nach FAJANS und PANETH Stoffe gut adsorbiert werden, die mit dem Adsorbens eine schwerlösliche Verbindung liefern, haben wir als Peptisator die Natriumsalze von Phosphorsäure, Oxalsäure und Schwefelwasserstoffsäure untersucht. Sowohl beim Eisen- als auch beim Kobaltkomplex tritt bei ziemlich grosser Konzentration Peptisation auf. Aber hier lag, wie sich zeigte, wieder der Fall vor, der in unserer vorigen Mitteilung unter B ausführlich beschrieben wurde. Die dunkle Kupfersulfidfarbe der Sole im Falle von Natriumhydrosulfid wies schon direkt nach dieser Richtung[1]).

[1]) In der zitierten Dissertation von H. A. CYSOUW findet man die ausführlichen Tabellen und Beschreibungen, die sich auf diese Versuche beziehen.

e) Schlussfolgerung.

Wir sehen also, dass das isomorphe Ion von Kaliumferricyanid imstande ist $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ zu peptisieren, und auch das Cyanion vermag dieses.

II. Die Sulfide und Selenide von Quecksilber und Silber.

Quecksilbersulfid wurde nach WINSSINGER[1]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in halbgesättigte Quecksilberchloridlösung bereitet. Nach wiederholter Dekantierung vom Niederschlag erhält man völlige Peptisation durch Einleiten eines Schwefelwasserstoffstromes. Wir haben nun diesen letzteren ersetzt durch Selenwasserstoff, der aus Aluminiumselenid bereitet war[2]); dieses letztere war zuvor aus seinen Elementen bereitet worden[3]); das Selen war völlig schwefelfrei. Es zeigte sich nun, dass durch Peptisation ein vollkommen gleiches Sol erhalten wurde wie das mit Schwefelwasserstoff bereitete.

Quecksilberselenidsol lässt sich auf ganz die gleiche Weise bereiten wie Quecksilbersulfidsol bei Peptisation mit Selenwasserstoff. Merkwürdigerweise war hier aber die Ersetzung von Selenwasserstoff durch Schwefelwasserstoff ohne peptisierende Wirkung.

Mit Silbersulfid und Silberselenid wurden völlig analoge Resultate erhalten; niedergeschlagenes Silbersulfid lässt sich sowohl mit Schwefelwasserstoff als auch Selenwasserstoff peptisieren, dagegen Silberselenid nur durch Selenwasserstoff.

III. Positiv geladene Sole.

a) Salze.

Untersuchungen mit den positiven Solen der oben besprochenen Kupferkomplexsalze missglückten wegen der geringen Stabilität dieser Sole. Das gleiche gilt für Sole von Ferriphosphat[4]).

Positives Silberjodid wird erhalten durch Peptisation mit Silbernitrat. Erstrebt wird Ersetzung des Silbers durch andere Ionen: Thalliumjodid ist nicht isomorph mit Silberjodid, Thalliumnitrat erwies sich daher auch als ungeeignet; Lithiumjodid ist zwar isomorph, aber auch mit Lithiumnitrat wurden keine stabilen Sole erhalten; ebensowenig mit Mercuronitrat und Caesiumnitrat.

[1]) WINSSINGER, Bull. Acad. roy. Belg. (3) **15** (1888) 390. FREUNDLICH, H. und SCHUCHT, H., Z. physik. Chem. **85** (1913) 64. [2]) MOSER, L. und DOCTOR, E., Z. anorg. allg. Chem. **118** (1921) 284. [3]) FONCES-DIACON, C. R. Acad. Sci. Paris **130** (1902) 1314. MATIGNON, C. R. Acad. Sci. Paris **130** (1902) 1393. [4]) HOLMES, H. N. und ARNOLD, R., J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 1018.

b) Hydroxyde.

Hydroxydsole werden durch Peptisieren unlöslicher Hydroxyde mit Säure oder mit einer Elektrolytlösung erhalten, die das Kation des Hydroxyds enthält. So wird bekanntlich Ferrihydroxyd durch Salzsäure oder Eisenchlorid peptisiert. Nach SZILARD[1]) sollen nun auch verwandte Ionen zur Peptisation dienen können; Eisenhydroxyd soll durch Thoriumacetat, Thoriumhydroxyd durch Uranylacetat peptisiert werden können. Diese Verbindungen haben die Bezeichnung „Peptoide" erhalten. Misslich ist indes schon sogleich, dass die Peptisation bei Siedehitze erfolgen muss und dass die peptisierenden Salze stets starke Hydrolyse zeigen.

Die Untersuchung hat uns gelehrt, dass hier durchaus keine Sicherheit in betreff der Peptisation durch fremde Ionen besteht, sondern dass durch Hydrolyse freiwerdende Säure wirksam ist und dass durch doppelte Umsetzung das eigene Ion selbst in der intermicellaren Flüssigkeit nachweisbar ist.

Eisenhydroxyd, frisch gefällt und ausgewaschen, wird mit Chromichloridlösung versetzt und gekocht; das erhaltene Sol wird ultrafiltriert; das Filtrat gibt mit Ammoniumrhodanid eine Rotfärbung. Das gleiche Ergebnis wird erhalten nach Peptisierung mit Aluminiumchlorid, Thoriumnitrat und Uranylacetat.

Thoriumhydroxyd liefert beim Kochen mit Chromichlorid ein schönes Sol; im Ultrafiltrat ist mit Ammoniumoxalat Thorium nachweisbar.

Chromioxyd gibt mit Uranylacetat ein Sol, in dessen Ultrafiltrat deutlich Chromion nachweisbar ist (Diphenylcarbazidreaktion).

So einladend die Peptoide auch vom Szandpunkt unseres Gedankenganges gesehen auch scheinen, so wenig sind sie einwandfreie Beispiele.

IV. Solbildung bei stöchiometrischen Verhältnissen.

In unserer vorigen Mitteilung war die Rede vom unlöslichen Silbersalz der Parajodbenzoesäure. Als wir davon Sole bereiteten, trat eine eigenartige Erscheinung auf: Beim Vermischen von Silbernitratlösung mit einer Lösung der Säure in vollkommen äquivalentem Verhältnis entstand ein Sol, das sich 2 Tage hielt. Anfangs wurde ein Versuchsfehler angenommen, aber bei Wiederholung mit neu bereiteten Lösungen blieb das Ergebnis stets dasselbe, und eine Reihe

[1]) SZILARD, J. Chim. physique 5 (1907) 488 und 636.

von Versuchen, die mit einem starken Überschuss an Parajodbenzoat, ansteigend von 0·001 bis 0·01 mMol, liess keine Änderung erkennen. Ebensowenig war eine Änderung zu bemerken bei einem Überschuss von Silbernitrat, variierend von 0·001 bis 0·1 mMol. Erst bei einem Überschuss von 0·1 mMol Silbernitrat flockte die kolloide Lösung aus.

Die Erklärung dieser Erscheinung muss wahrscheinlich in der hydrolytischen Spaltung des Parajodbenzoats gesucht werden, durch die eine geringe Menge Parajodbenzoesäure frei wird, die das übrige Silbersalz peptisiert.

Einen Fall gleicher Art haben wir noch beim Kupferferricyanid festgestellt. Als wir nämlich versuchten ein positives Sol herzustellen, flockte das $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ bald aus. Wir gossen die überstehende Flüssigkeit ab und wuschen die Flocken mit Wasser aus; die Flocken liessen wir absitzen und die Flüssigkeit wieder weglaufen. Wurden die Flocken nun wieder mit reinem Wasser geschüttelt, so lösten sie sich kolloid auf. Bei Untersuchung zeigte sich, dass ein negatives Sol entstanden war, die intermicellare Flüssigkeit enthielt Spuren Ferricyanidion.

Diese Erscheinung ist auch von Sen und Mehrotra[1]) am Berliner Blausol beobachtet worden. Genannte Untersucher fügten einen Überschuss an Kaliumferrocyanid zu einer Eisenchloridlösung und brachten den Niederschlag durch Auswaschen des gebildeten Berlinerblaus in kolloide Lösung. Dann wurde das Sol noch einige Tage dialysiert. Die Stabilisierung wurde von Sen und Mehrotra einer kleinen Menge Kaliumferrocyanid zugeschrieben, die nicht vollständig ausgewaschen war. Aus unseren Untersuchungen hat sich ergeben, dass auch, wenn alles Kaliumferrocyanid ausgewaschen ist, der Niederschlag doch peptisiert wird, da wir ja beim Niederschlagen des Kupferferricyanids einen Überschuss an Kupferchlorid verwendet haben: hier kann somit kein nichtumgesetztes Kaliumferricyanid für die Peptisierung verantwortlich gemacht werden. Vor allem durch die Dialyse des Sols aber, welche Sen und Mehrotra anwendeten, wird das Berlinerblau stark hydrolytisch gespalten sein, und die erhöhte Stabilität ist also nicht nur die Folge der Fortnahme des Zuviel an Kaliumferrocyanid sondern vielmehr der Bildung Kaliumferrocyanids durch Hydrolyse.

Wir konnten auch einen Kupferkobalticyanidniederschlag durch wiederholtes Auswaschen mit reinem Wasser in Lösung bringen. Die

[1]) Sen, K. C. und Mehrotra, M. R., Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925) 345.

Erneuerung des Waschwassers muss bei dieser Verbindung öfter erfolgen, um ein Sol entstehen zu lassen als bei Kupferferricyanid, was verständlich ist, da diese letztere Verbindung auch leichter durch Wasser zersetzt wird.

V. Besprechung der Ergebnisse.

Die positiven Ergebnisse in den vorhergehenden Versuchen stimmen mit dem Gedankengang überein, der in den Abhandlungen II bis IV dieser Reihe entwickelt wurde: Eine Doppelschicht kann nur aufgebaut werden durch ein potentialbestimmendes Ion, d. h. durch ein Ion, das sich ungleichmässig zwischen kolloide Phase und Milieu verteilt. Dieser Forderung genügen die eigenen Ionen und natürlich auch damit isomorphe Ionen. Es ist aber auch völlig verständlich, dass das Cyanion $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ peptisiert; denn, wenn es auch weder ein eigenes noch ein isomorphes Ion ist, ein potentialbestimmendes Ion ist es sicher, da das Ferricyanid ohne Zweifel als Cyanelektrode wirken kann.

Wir vermögen die Frage nicht zu beantworten, warum bisweilen ein zweifellos potentialbestimmendes Ion dennoch nicht imstande ist, eine Doppelschicht aufzubauen, die Kolloidstabilität mit sich führt. Es spricht aber für sich, dass dies keineswegs die Theorie widerlegt, es können ja so viele Faktoren vorliegen, die bewirken, dass das Potential keinen genügenden Wert erreicht. So wird z. B. das stets stark lösliche Lithiumsalz zwar ungleichmässige Verteilung des mit Silber isomorphen Lithiums mit sich bringen, aber in Anbetracht der starken Hydratation dieses Ions und der grossen Löslichkeit von Lithiumjodid wird die Verteilung sehr zugunsten der Wasserphase liegen und das entstehende Potential bleibt daher äusserst niedrig. Trotzdem ist der Gegensatz zwischen Seleniden und Sulfiden äusserst überraschend.

Von einer weiteren Erörterung wollen wir absehen, da VERWEY die entwickelte Theorie, besonders im Zusammenhang mit der sogenannten „Ionenadsorption", ausführlich in Chemical Review besprechen wird.

Untersuchungen über Hydratentwässerungen nach der Emaniermethode.

Von

Rolf Mumbrauer.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem und dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 12. 34.)

Die Versuche über die isotherme Entwässerung von Bariumhalogenidhydraten erweisen, dass die Emaniermethode ein neues, wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung derartiger Vorgänge, die zu strukturellen Änderungen führen, darstellt. Bei der Entwässerung, die stufenweise vom Dihydrat über das Monohydrat zum wasserfreien Salz geht, lassen sich die einzelnen Hydratstufen im Zeitkurvenverlauf der Emanationsabgabe deutlich gegeneinander abgrenzen. Man kann aus dem Kurvenverlauf zu Aussagen über den Entwässerungsmechanismus und Entwässerungsgeschwindigkeiten gelangen. Die Entwässerung bewirkt eine Auflockerung des ursprünglichen Kristallgefüges. Das Emaniervermögen lässt auf die Herausbildung einer grossen inneren Oberfläche während der Entwässerung schliessen. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die bei der vor sich gehenden Entwässerung erhaltenen Monohydrate und entwässerten Salze sowohl untereinander als auch von den Dihydraten völlig verschiedene Gitterstrukturen aufweisen. Es findet also bei der stufenweisen Entwässerung jeweils eine Umlagerung in das entsprechende neue Gitter statt, welches sehr klein kristallin auftritt, wobei die äussere Form des Ausgangskristalls erhalten bleibt (Bildung von Pseudomorphosen). Die besondere Kleinheit der entstehenden neuen Kriställchen erwies sich sowohl nach der Emaniermethode als auch röntgenographisch. Ferner konnte ein Nachweis der Existenz der Monohydrate sowohl nach der Emaniermethode als auch durch röntgenographische Untersuchungen erbracht werden.

Innerhalb des grossen Arbeitsgebietes, dass sich mit der Verwendungsmöglichkeit radioaktiver Indikatoren für die Untersuchung chemischer Probleme befasst, sind in den letzten Jahren O. Hahn und Mitarbeiter um die Ausarbeitung der von O. Hahn eingeführten Emaniermethode zur Untersuchung von Vorgängen an festen Substanzen bemüht. Bei dieser handelt es sich um die Beobachtung der Emanationsabgabe radioaktiver Substanzen, die in dem zu untersuchenden Stoff durch Umkristallisation oder Fällung eingelagert werden. Es zeigt sich, dass diese Methode in vielversprechender Weise auf sehr vielen Gebieten verwendbar ist, vor allem da sie es gestattet, Vorgänge an festen Substanzen auch während ihres Verlaufes zu

verfolgen, was bisher nach anderen Untersuchungsweisen kaum mit derartig deutlich hervortretenden Effekten zu erreichen war. Es liegen bis jetzt Untersuchungen über Silikate, Metalle, Salze und Oxydhydrate vor[1]). Im Zusammenhang mit letzteren, an denen Versuche über Erhitzung, Entwässerung, Kristallisation u. a. vorgenommen werden, war es von Interesse festzustellen, wieweit sich mit Hilfe der Emaniermethode ein Einblick in den Entwässerungsvorgang bei kristallwasserhaltigen Substanzen gewinnen lässt. Diesem Ziele dienen als Beitrag die in vorliegender Arbeit veröffentlichten Untersuchungen über die Entwässerung von Bariumchlorid- und Bariumbromidhydraten.

Die Bariumhalogenide wurden deshalb gewählt, weil sie in lückenloser Reihe Mischkristalle mit Radium bilden, und man durch geeignete Kristallisationsbedingungen eine homogene Verteilung des Radiums innerhalb des festen Stoffes herbeiführen kann[2]). Darauf wurde geachtet, um Komplikationen zu vermeiden, die durch eine inhomogene Verteilung bzw. ein Ablagern der radioaktiven Substanz an den Korngrenzen innerhalb des Kristalls auftreten konnten. Als radioaktive Komponente wurde hier das Radiumisotop Thorium X verwendet, das durch Kristallisation aus wässeriger Lösung in das zu untersuchende Bariumhalogenid eingelagert wurde. Thorium X liefert dann als unmittelbares Zerfallsprodukt die zur Untersuchung gelangende Thoriumemanation. Die als Indikator für die sich am festen Stoff z. B. Bariumchlorid abspielenden Vorgänge dienende Emanationsabgabe wurde mittels der Strömungsmethode der Beobachtung zugänglich gemacht. Das in einem Schiffchen befindliche, fein zerkleinerte Bariumhalogenid wurde in ein Rohr geschoben, durch das ein mit H_2SO_4 getrockneter Stickstoffstrom geleitet wurde, der für alle hier angeführten Versuche gleiche Geschwindigkeit hatte. Die vom Stickstoffstrom mitgeführte Thoriumemanation wurde in einem Emanationselektroskop mit Strömungsaufsatz gemessen[3]). Durch Einschieben des Rohres in einen elektrischen Ofen konnte die gewünschte Versuchstemperatur eingestellt werden.

---

[1]) Heckter, M., Glastechn. Ber. **12** (1934) 156. Werner, O., Z. Elektrochem. **39** (1933) 611. Strassmann, F., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 353, 362. Hahn, O. und Senftner, V., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. [2]) Mumbrauer, R., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 113. [3]) Vgl. auch die zeichnerische Wiedergabe einer derartigen Apparatur bei Hahn, O. und Senftner, Vera, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191.

Von vornherein liess sich etwa folgendes Resultat für die bei der Entwässerung möglicherweise stattfindenden Vorgänge erwarten: Die Emanationsabgabe von festen Stoffen ist abgesehen von der Oberflächenausbildung einmal dadurch möglich, dass die aus Thorium X entstehenden Emanationsatome durch Rückstoss aus dem Kristall herausgeschleudert werden. Das Heraustreten der Rückstossatome findet nur innerhalb der oberen Molekülschichten statt, ist also bei makroskopischen Teilchendimensionen gering in bezug auf die Gesamtzahl der im Kristall vorhandenen Emanationsatome[1]). Sodann kann eine Diffusion der jeweils vorhandenen Emanationsatome vor sich gehen. Der dadurch heraustretende Anteil der insgesamt vorhandenen Emanation ist hauptsächlich durch die Lebensdauer der Emanation und die Diffusionsgeschwindigkeit bedingt. Er ist bei der kurzen Lebensdauer der Thoriumemanation (Halbwertszeit = 54·5 Sekunden) und der in einem festen Kristall sicherlich sehr kleinen Diffusionsgeschwindigkeit sehr gering. Bei einer stattfindenden Auflockerung des festen Kristallverbandes, bzw. der Ausbildung einer grösseren „inneren Oberfläche", sei es durch Zersetzung oder Wasserabgabe, steigt die Diffusionsmöglichkeit, was sich durch eine verstärkte Emanationsabgabe bemerkbar machen muss. Im entgegengesetzten Sinne wirken Kristallisationen, Kornvergrösserungen, kurz Vorgänge, die zu einer Verringerung der inneren Oberfläche führen. Die bei der Entwässerung von Bariumhalogeniden möglicherweise eintretenden Vorgänge müssen sich in dementsprechenden Effekten bemerkbar machen.

Die Untersuchungen über die isotherme Entwässerung von Bariumchloriddihydrat im Temperaturbereich zwischen 50° und 80° gaben folgendes Ergebnis. Zuerst zeigt sich ein sehr starkes Ansteigen der Emanationsabgabe zu einem Maximum, dann fällt diese auf einen Minimumwert. Dieser Vorgang findet je nach der Versuchstemperatur innerhalb 5 bis 30 Minuten statt. Danach erfolgt wiederum ein langsameres Ansteigen, das schliesslich zu einem konstanten Wert führt. Ein Beispiel dieser Art ist in Fig. 1 angeführt.

Hierbei und in allen folgenden Figuren ist als Abszisse die Erhitzungsdauer in Stunden und als Ordinate die Stärke der ionisierenden Wirkung der jeweils vom Stickstoffstrom mitgeführten Emanationsmenge (Aktivität) aufgetragen, wobei für letztere als Bezugswert der vor dem Erhitzen gemessene Aktivitätswert des Präparates bei Raum-

[1]) Vgl. hierzu die Darlegungen in der Arbeit von F. Strassmann, loc. cit.

temperatur als 1 genommen wird. Die verschiedenen Kurven über ein und dasselbe Salz wurden je mit einer Probe desselben Präparates aufgenommen. Die hierbei in den Kurven verzeichneten Ergebnisse sind somit unmittelbar vergleichbar.

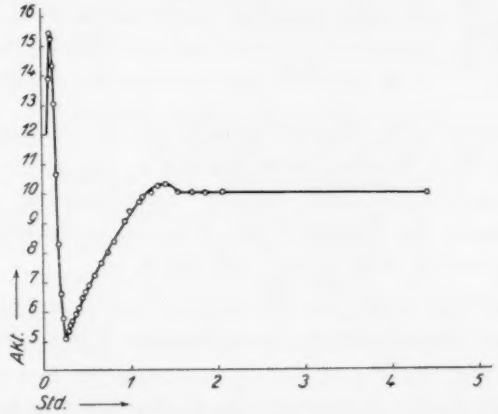


Fig. 1. Isotherme Entwässerung von Bariumchlorid (Temperatur 59° C).

Da es sich beim Bariumchlorid um die Entwässerung eines Dihydrates handelt, lag es nahe anzunehmen, dass der erste Teil des Kurvenverlaufes bis zum Minimum dem Heraustreten des ersten Wassermoleküls, der weitere Verlauf dem des zweiten Wassermoleküls zuzuschreiben ist. Diese Annahme wurde durch Gewichtsverlustsbestimmungen geprüft. Verschiedene Proben desselben Präparats wurden bei gleicher Temperatur bis zu bestimmten Punkten des allgemeinen Kurvenverlaufs entwässert, dann der Wasserverlust durch Wägung bestimmt. Die Ergebnisse an einem Präparat sind in Fig. 2 und Tabelle 1 zusammengestellt.

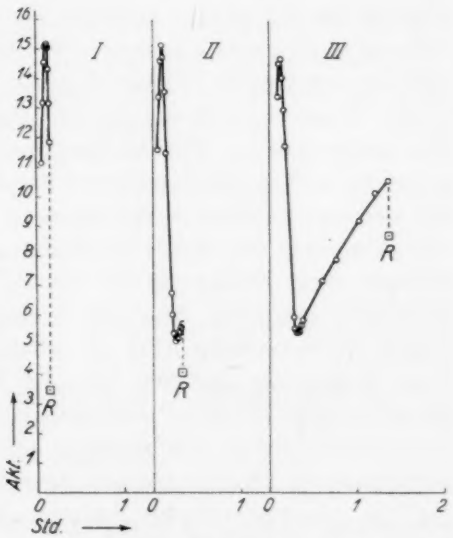


Fig. 2. Partielle isotherme Entwässerung von Bariumchlorid (Temperatur 59° C).

Tabelle 1. Wasserverlustbestimmungen zu den Versuchen über Bariumchloriddihydrat.

Fig. Nr.	H_2O-Verlust	Aktivität bei Raumtemperatur (R)
2, I	0·80 Mol	3·5
2, II	1·04 „	4·1
2, III	1·82 „	8·7
4	1·92 „	9·3

Beim Maximum der Emanationsabgabe ist demnach der grösste Teil des ersten Mols Wasser, beim Minimum, das ganze erste Wasser entfernt. Danach tritt dann weitere Entwässerung unter gleichzeitigem Ansteigen der Emanationsabgabe ein, bis schliesslich bei erreichter Konstanz das Salz völlig entwässert ist.

Im Zeitkurvenverlauf der Emanationsabgabe lassen sich also bei der isothermen Entwässerung die einzelnen Hydratstufen deutlich gegeneinander abgrenzen.

Es war nun die Frage, warum sich die Entfernung des ersten Mols Wasser im Kurvenverlauf durch ein derartig scharf hervortretendes Maximum bemerkbar macht. Nach den allgemeinen Vorstellungen über die Diffusionsmöglichkeit für die Emanation waren zwei Erklärungen möglich. Das Heraustreten des ersten Mols aus dem festen Kristallverband konnte zunächst eine „Auflockerung" bzw. die Ausbildung einer grossen inneren Oberfläche wahrscheinlich durch Entstehung sehr vieler kleiner Kriställchen der neuen Phase hervorrufen, die als Auswirkung das Ansteigen der Emanationsabgabe nach sich ziehen musste. Danach konnte eine schnelle Rekristallisation des nunmehr vorliegenden „porösen" Polykristalls erfolgen, die sich infolge der dadurch bewirkten Verringerung der inneren Oberfläche durch das Absinken des Emaniervermögens bemerkbar machen musste. Wieweit diese Erklärung den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen entsprach, wurde in folgender Weise geprüft. Die bei der stufenweisen Entwässerung (Fig. 2) erhaltenen Präparate wurden nach ihrer Entfernung aus dem Ofen bei Raumtemperatur gemessen (R-Werte in Fig. 2). Eine Rekristallisation des zunächst entstehenden Polykristalls hätte sich dann in einer Verringerung des Emaniervermögens bei Raumtemperatur zeigen müssen, d. h. der dem Kurvenzug Fig. 2, I entsprechende Raumtemperaturwert R hätte höher liegen müssen als der in Fig. 2, II ermessene. Die in Fig. 3 zusammengestellten Werte des Emaniervermögens bei Raumtemperatur zeigen

jedoch ein stetes Ansteigen mit wachsendem Wasserverlust. Demnach findet also bei der Entwässerung eine schnelle Rekristallisation des zuerst entstandenen Polykristalls nicht statt.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit für das Zustandekommen des ausgeprägten Maximums ergibt sich bei folgender Vorstellung. Man kann annehmen, dass sich das erste Mol Wasser zunächst in einem schnellen Strom aus dem Kristall entfernt. Die angesammelte, eingeschlossene Emanation wird dabei mitgerissen, was sich in einem starken Ansteigen der Emanationsabgabe bemerkbar macht. Danach verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Wasserabgabe, womit ein Absinken der Emanationsabgabe verbunden ist, bis das Heraustreten des zweiten Mols beginnt. Mit dieser Vorstellung stimmt der gemessene Anstieg, Abfall und Wiederanstieg des Emaniervermögens gut überein und auch das Ansteigen der Raumtemperaturwerte mit fortschreitender Entwässerung.

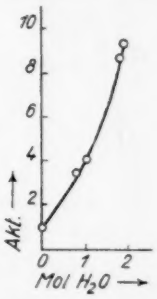


Fig. 3. Emanationsabgabe von Bariumchlorid bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Entwässerungsgrad.

Wenn andererseits der Kurvenverlauf mechanisch durch die Wasserabgabe bestimmt wird, so müsste sich für die Stärke der Ausbildung des Maximums ein Einfluss der Geschwindigkeit der Wasserabgabe bemerkbar machen. In guter Übereinstimmung mit dieser Annahme zeigt es sich bei allen

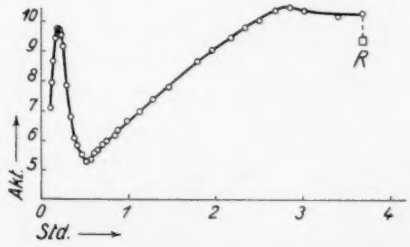


Fig. 4. Isotherme Entwässerung von Bariumchlorid (Temperatur 52° C).

untersuchten Präparaten, dass bei steigender Temperatur, d. h. also auch steigender Entwässerungsgeschwindigkeit die im Maximum erreichten Werte höher liegen. Als Beispiel seien hier die in Fig. 1 und 4 verzeichneten Ergebnisse angeführt, die bei 59° C (max. Aktivität = 15·4) und 52° C (max. Aktivität = 9·8) erhalten wurden.

Aus der Erklärung für das Zustandekommen des Maximums für das erste Mol Wasser musste man folgern, dass es mit steigender Temperatur, d. h. steigender Geschwindigkeit der Wasserabgabe auch für den dem Austreten des zweiten Mols Wasser entsprechenden Kurvenverlauf zur Ausbildung eines Maximums kommen muss. Diese Erwartung konnte experimentell bestätigt werden. Als Beispiel sei auf die in Fig. 5 angegebene Kurve hingewiesen.

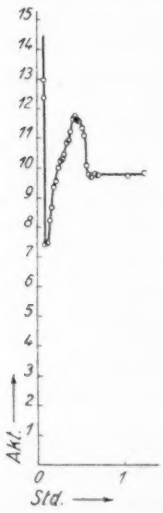


Fig. 5. Isotherme Entwässerung von Bariumchlorid (Temperatur 75° C).

Das erste Maximum war hierbei infolge der grösseren Geschwindigkeit der Entwässerung durch Messung nicht mehr zu erfassen. Im zweiten Kurventeil steigt das Emaniervermögen zunächst bis auf den Aktivitätswert 11·7 und fällt dann schnell auf den Wert 9·8 ab (vgl. mit Fig. 1 und Fig. 4).

Die Ausbildung der Maxima ist nach alledem auf den mechanischen Einfluss der Geschwindigkeit zurückzuführen, mit der sich das Heraustreten des Wassers aus dem Kristall vollzieht.

In guter Übereinstimmung mit den für das Dihydrat von Bariumchlorid erhaltenen Ergebnissen stehen die für das Monohydrat erhaltenen. Das Monohydrat wurde nach A. KIRSCHNER[1]) durch Umkristallisation des Dihydrats aus Methylalkohol hergestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 6 angeführt.

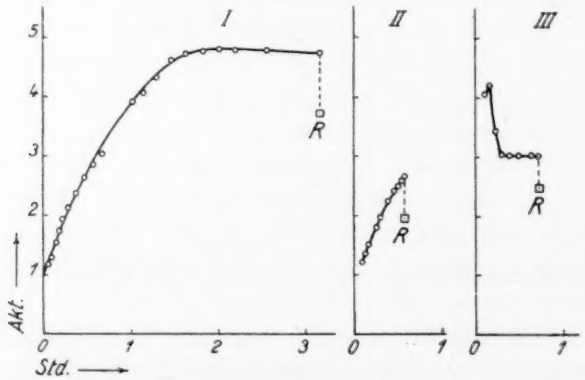


Fig. 6. Isotherme Entwässerung von Bariumchloridmonohydrat (Temperaturen: I und II 58° C; III 90° C).

[1]) KIRSCHNER, A., Z. physik. Chem. **76** (1911) 176.

Das erste Maximum des Dihydrats fehlt, der Kurvenverlauf entspricht dem zweiten Teil der Kurve des Dihydrats (Fig. 6, I). Die Raumtemperaturwerte steigen hier auch mit fortschreitender Entwässerung (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Wasserverlustbestimmungen zu den Versuchen über Bariumchloridmonohydrat.

Fig. Nr.	H_2O-Verlust	Aktivität bei Raumtemperatur (R)
6, I	1·03 Mol	3·7
6, II	0·44 „	2·0

Bei höherer Temperatur zeigt beim Monohydrat die Kurve gleichfalls ein scharf ausgebildetes Maximum (siehe Fig. 6, III; die Absolutwerte von Fig. 6, I und II sind mit Fig. 6, III nicht zu vergleichen, da es sich um verschiedene Präparate handelt).

Das Monohydrat verhält sich demnach genau so wie das auf 1 Mol Wassergehalt entwässerte Dihydrat.

Im Anschluss an die Versuche über Bariumchlorid wurde auch das Dihydrat von Bariumbromid in gleicher Weise untersucht. Es war dabei zu erwarten, dass sich hier ähnliche Effekte zeigen würden. Es erwies sich, dass genau wie beim Bariumchloriddihydrat das Heraustreten des ersten Mols Wasser sich durch ein gut ausgeprägtes Maximum kennzeichnet, das um so steiler und höher ist, je höher die Entwässerungstemperatur liegt (siehe Fig. 7, I).

Zum Unterschied gegen Bariumchlorid erfolgt jedoch bei Temperaturen bis

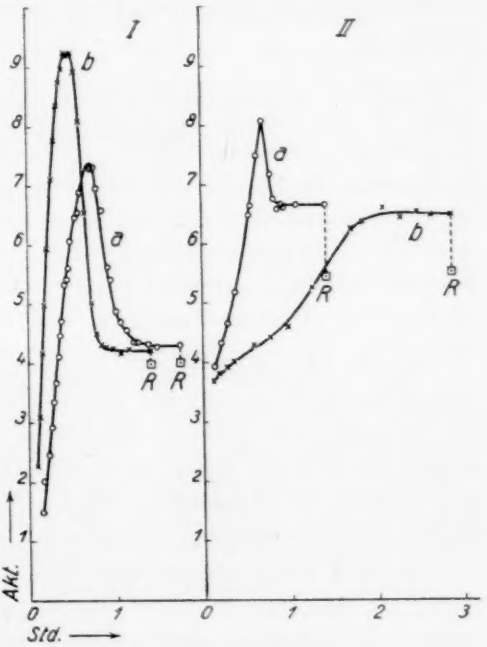


Fig. 7. Isotherme Entwässerung von Bariumbromid (Temperaturen: Ia 52° C; Ib 58° C; IIa 109° C; IIb 98° C).

etwa 80° C auch bei mehrstündigem Erhitzen kein zweiter Anstieg, der erreichte niedrige Wert bleibt konstant. Durch Wägung ergab sich, dass nur 1 Mol Wasser entfernt ist. Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit Versuchen von BECKMANN[1]), der fand, dass bei 75° nur 1 Mol, bei 120° das zweite Mol langsam abgegeben wird.

Bei höherer Temperatur beginnt dann das zweite Mol zu entweichen. Der Kurvenverlauf geht entsprechend dem beim Bariumchlorid erhaltenen. Auch hier kann mit steigender Temperatur die Ausbildung eines Maximums erreicht werden (siehe Fig. 7 II).

Wie beim Bariumchlorid lässt sich also auch beim Bariumbromid die Existenz eines Monohydrats mit Hilfe der Emaniermethode als definierte Hydratstufe kinetisch nachweisen, worauf auch Untersuchungen mit anderen Methoden hinweisen[2]).

Übereinstimmend mit den Ergebnissen beim Bariumchlorid steigen beim Bromid die Raumtemperaturwerte mit fortschreitender Entwässerung und erreichen unabhängig von der Ausbildung des Maximums für die einzelnen Hydratstufen den gleichen Wert (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Wasserverlustbestimmungen zu den Versuchen über Bariumbromiddihydrat.

Fig. Nr.	H_2O-Verlust	Aktivität bei Raumtemperatur (R)
7, I a	0·99 Mol	4·0
7, I b	0·99 „	4·0
7, II a	1·95 „	5·5
7, II b	1·97 „	5·5

Also ist hier gleichfalls die Ausbildung der Maxima nicht auf eine anfängliche Auflockerung und eine danach stattfindende Verringerung der neugebildeten inneren Oberfläche (Rekristallisation) zurückzuführen, sondern auf einen durch das Herausdiffundieren des Wassers hervorgerufenen mechanischen Effekt, für dessen Grösse die Geschwindigkeit der Entwässerung massgebend ist.

In allen hier untersuchten Fällen wurde also durch die Entwässerung eine grössere innere Oberfläche, ein aufgelockertes Kristallgefüge geschaffen, das auch bei stundenlangem Erhitzen keine Ver-

[1]) BECKMANN, E., J. prakt. Chem. [2] **27** (1883) 143. [2]) HÜTTIG, G. F., SLONIM, CH., Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 70 durch isobare Entwässerung.

änderungen zeigt, also in der neu entstandenen Form erhalten bleibt[1]). Wenn die Entwässerung Änderungen in der Gitterstruktur der Bariumhalogenide hervorruft, beispielsweise durch Umlagerung zu neuen Kristallgittern, müssen die dabei entstehenden neuen Teilchen sehr klein sein. Ein nachträgliches Zusammenlagern kleiner Teilchen zu grösseren Blöcken findet dann jedenfalls bei den hier verwendeten Versuchstemperaturen nicht statt, da das Emaniervermögen auf die Herausbildung einer im Verhältnis zum ursprünglichen Kristall stark vergrösserten inneren Oberfläche schliessen lässt, die beim einmaligen Erhitzen keinen weiteren Veränderungen mehr unterliegt.

Einige Versuche sprechen jedoch dafür, dass bei mehrfachem Erhitzen bzw. beim vorhergehenden Abkühlen irgendwelche Veränderungen eintreten. Ein Beispiel mag das erläutern: Ein Bariumchloridmonohydrat-Präparat wurde bei 64° C $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Das Emaniervermögen erreichte nach dem Anstieg einen konstanten Aktivitätswert von 5·27. Nach dem Entfernen des Präparates aus dem Ofen wurde ein Raumtemperaturwert von 4·65 gemessen. Beim nochmaligen Erhitzen auf 64° C zeigte das Präparat einen von vornherein konstant bleibenden Wert von 3·85; der danach gemessene Raumtemperaturwert war 3·37. Nach dem zweiten Erhitzen auf dieselbe Temperatur liegen also beide Werte für das Emaniervermögen niedriger als beim einmaligen Erhitzen. Diese Erscheinung konnte bei allen drei Salzen in mehr oder minder starkem Masse beobachtet werden. Um Strukturänderungen handelt es sich hierbei wahrscheinlich nicht, da die beobachteten unterschiedlichen Werte der Emanationsabgabe beim zweiten Erhitzen von vornherein konstant sind und bleiben. Wenn nach erfolgter Entwässerung weitere Änderungen in der Struktur bei den niedrigen Versuchstemperaturen vor sich gehen könnten (Rekristallisationen oder ähnliches), so müsste dies auch von Anfang an allmählich vor sich gehen. Das ist jedoch mit der beobachteten Konstanz der Emanationsabgabe über eine lange Zeitdauer hinweg nicht in Einklang zu bringen. Vermutlich sind diese Erscheinungen vielmehr auf Änderungen der Lagerung der festen Partikel zueinander durch thermische Einflüsse oder ähnliches zurückzuführen. Indessen genügen die bisherigen Untersuchungen nicht, um darüber eindeutige Aussagen machen zu können.

[1]) Zu qualitativ ähnlichen Aussagen gelangte auch H. Müller [Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 257] durch Untersuchungen über die Abgabe von Radiumemanation aus entwässerten Bariumchloridkristallen.

Die sich aus den Beobachtungen über die Emanationsabgabe ergebenden Aussagen über das Verhalten der Hydratgitter bei der Entwässerung wurden röntgenographisch geprüft. Es wurden von der ursprünglichen, wasserhaltigen sowie von den entwässerten Substanzen Debyeogramme unter genau vergleichbaren Bedingungen aufgenommen (Kupfer-$K\alpha$-Strahlung). Es zeigte sich sowohl beim Chlorid als auch beim Bromid, dass jede einzelne Hydratstufe sowie das völlig entwässerte Salz ein von den anderen gänzlich verschiedenes Diagramm aufweist. Demnach findet also bei der stufenweisen Entwässerung jeweils eine glatte Umlagerung in das entsprechende neue Gitter statt.

Es sei darauf hingewiesen, dass man für die Aufnahme der Diagramme darauf zu achten hat, dass jegliche Feuchtigkeit den Präparaten ferngehalten wird. Es findet sonst, z. B. bei der Verwendung von unter Kollodiumzusatz gepressten Substanzstäbchen, eine mehr oder minder tiefgehende Wiederbewässerung statt. Da für das Zustandekommen der Diagramme durch Reflektion nur die oberen Schichten der Pulverstäbchen wirken, bekommt man dann stets auch bei hochgeglühten Präparaten das Diagramm des entsprechenden Dihydrates. Am besten eignet sich für diese Untersuchungen das Einschmelzen des Pulvers in dünnwandige Kapillarröhren (Markröhren), in die die entwässerte Substanz unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit (im trockenen Luftstrom) zu überführen ist.

Genaue Aussagen über die Teilchengrösse der neu entstandenen Kriställchen liessen sich nicht machen, da eine Indizierung der Diagramme bei den vorliegenden, niedrig symmetrischen unbekannten Gittern nicht möglich war. Bei vorsichtiger Schätzung konnte jedoch bei den entwässerten Salzen auf eine relative Linienverbreiterung bei den Interferenzen mit höheren Ablenkungswinkeln schliessen. Demnach wäre dann die Teilchengrösse bei den neu entstandenen Gittern sehr gering, eine Beobachtung, die mit den Befunden über das Emaniervermögen übereinstimmt.

Es sei hier noch bemerkt, dass bei diesen Entwässerungen die ursprüngliche Kristallform äusserlich erhalten bleibt. Es ist sicher berechtigt, hier von „porösen" Pseudokristallen zu reden. Vielleicht kann man annehmen, dass die durch die röntgenographische Untersuchung nachgewiesenen neuen Teilchen sich gegenseitig sperrend das ursprüngliche makroskopische Kristallgefüge in poröser Struktur labil erhalten. Die Ausbildung der festgestellten grossen inneren Oberfläche wäre also auch eine Umlagerung des ursprünglichen Kristalls in viele neue Kristallebenen mit kleiner Teilchengrösse zurückzuführen, welche zu einer Pseudomorphose zusammengefasst sind[1]). Beim

[1]) Eine Untersuchung der Anordnung der kleinen Teilchen in der Pseudo-

Erhitzen auf höhere Temperaturen (400°) wurde ein weitgehendes Absinken des Emaniervermögens beobachtet, das durch eine Verringerung der inneren Oberfläche durch Rekristallisation zu erklären ist.

Die scharfe Ausbildung der Minima der Emanationsabgabe beim vollkommenen Verlust des ersten Mols Wasser sowie der gleichfalls deutliche Übergang des Anstieges zur Konstanz bei dem Verlust des zweiten Mols — besonders nach vorhergehendem Maximum — ermöglichen ein ziemlich genaues Feststellen der für die Entwässerung bis zu diesen Punkten benötigten Zeiten. Da man mit Hilfe der Kurven ohne weitere Gewichtsverlustsbestimmungen diese Zeiten für beliebige Temperaturen beobachten kann, lässt sich in einfacher Weise der Einfluss der Temperatur auf die Entwässerungsgeschwindigkeit feststellen. Die an Hand der hier angeführten Kurven für das Bariumchloriddihydrat ermittelten Zahlen sind in Tabelle 4 und Fig. 8 zusammengestellt.

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der Entwässerung von Bariumchloriddihydrat.

Entwässerungsstufe	Temperatur	Zeit (t) in Min.	$(1/t) \cdot 10^2$
1. Mol Wasser	52	31	3·2
	57·5	19	5·3
	59	16	6·4
	75	6	17
2. Mol	52	164	0·6
	59	77	1·3
	75	32	3·1

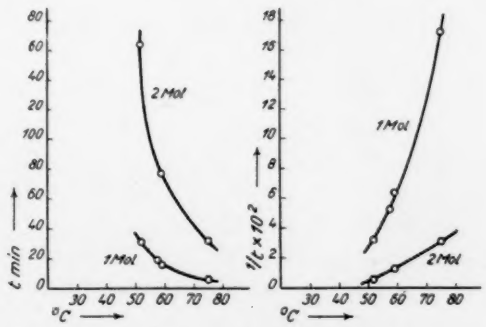


Fig. 8. Entwässerungsgeschwindigkeiten (siehe Tabelle 4).

morphose mit Hilfe von Drehkristall- bzw. Faseraufnahmen erschien auch deshalb aussichtslos, weil die Struktur der betreffenden Kristallarten unbekannt ist.

Diese Zahlen, die durch die oben gebrachten Versuchsergebnisse (siehe Fig. 1, 2, 4, 5) an einem einheitlichen Präparat bei konstanter Geschwindigkeit des getrockneten Luftstroms erhalten wurden, erweisen, wie von vornherein in Übereinstimmung mit früheren derartigen Beobachtungen zu erwarten war, dass allgemein das zweite Mol Kristallwasser viel langsamer entfernt wird als das erste Mol. Das Geschwindigkeitsverhältnis 1. Mol : 2. Mol ist innerhalb der hier beobachteten Temperaturen ziemlich konstant und nimmt etwa den Wert 5 an (52° : 5·3; 59° : 4·9; 75° : 5·5). Für Bariumbromid dürfte der Wert des Geschwindigkeitsverhältnisses nach den bisher festgestellten Zahlen erheblich höher liegen; das zweite Mol Wasser des Bariumbromids wird im Verhältnis zum ersten Mol langsamer entfernt als beim Bariumchlorid.

Herrn Prof. Dr. O. Hahn danke ich herzlich für sein stetes förderndes Interesse, desgleichen Herrn Prof. Dr. R. Fricke besonders für die Anleitung und wertvollen Ratschläge bei den röntgenographischen Untersuchungen.

Fernerhin gilt mein Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch die Gewährung eines Forschungsstipendiums und apparativer Hilfsmittel die Vollendung vorliegender Arbeit ermöglichte.

Greifswald im Dezember 1934.